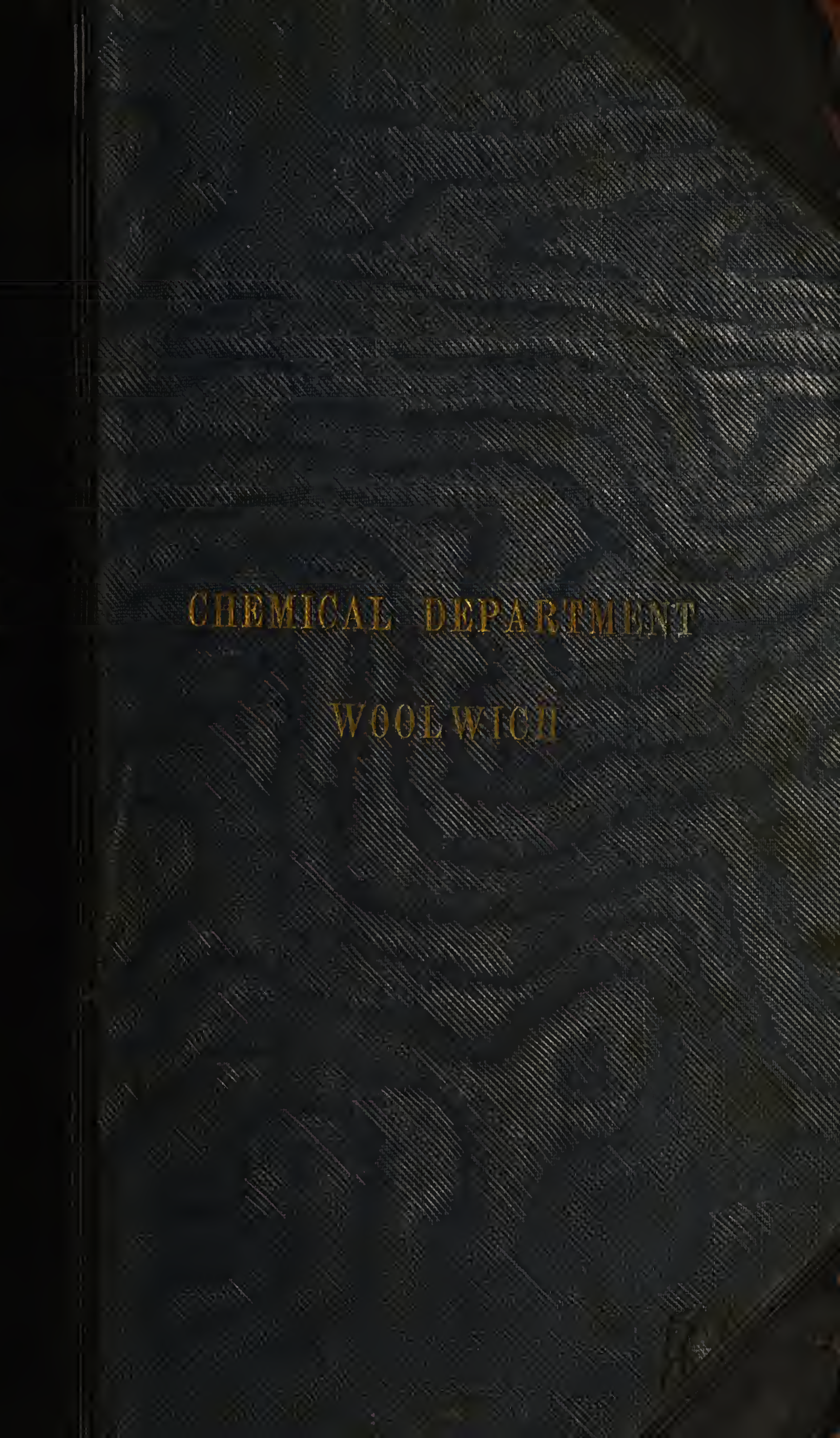

CHEMICAL DEPARTMENT
WOOLWICH


22500510961



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1859.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. – TOME LV.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1859.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

DIVERS EFFETS LUMINEUX

QUI RÉSULTENT DE L'ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Ce travail comprend les deux Mémoires présentés à l'Académie des Sciences le 16 novembre 1857 et le 24 mai 1858.

On comprend habituellement, sous le nom de *phénomènes de phosphorescence*, des phénomènes différents quant à l'origine, mais en vertu desquels un grand nombre de corps ont la faculté d'émettre de la lumière quand on les place dans certaines conditions, et en général lorsque leur équilibre moléculaire est troublé. Cette émission de lumière plus ou moins vive et diversement colorée est analogue à celle que répand le phosphore dans l'air et dont la cause n'est pas encore bien connue.

Les sources lumineuses qu'on étudie le plus ordinaire-

ment ont une origine chimique; celles qui produisent les phénomènes dont nous allons nous occuper ont une cause physique.

On peut diviser en cinq classes les différents phénomènes de phosphorescence observés jusqu'ici :

1°. Phosphorescence par élévation de température;

2°. Phosphorescence par effets mécaniques (frottement, percussion, etc.), par cristallisation, clivage, etc.;

3°. Phosphorescence par l'électricité;

4°. Phosphorescence spontanée (animaux, végétaux phosphorescents, etc.);

5°. Phosphorescence par insolation ou par l'action de la lumière.

Les effets de phosphorescence par élévation de température consistent en ce que certaines substances soumises à l'action de la chaleur, quelquefois même à une élévation de température assez faible, donnent lieu, dans l'obscurité, à une émission de lumière.

On peut citer, parmi les substances qui présentent ce phénomène à un degré très-marqué, certains diamants, les variétés colorées de chaux fluatée, certains minéraux à base de chaux, et les sulfures connus sous le nom de phosphores artificiels, quand ils ont été préalablement exposés à l'action de la lumière. D'autres corps présentent des effets du même genre, mais à un degré moins marqué, et parmi lesquels on doit ranger la craie, la chaux phosphatée, un grand nombre de substances minérales, surtout celles à bases alcalines et terreuses, et des matières organiques solides et liquides.

Des recherches nombreuses ont déjà été faites dans le but de remonter aux causes qui font varier l'émission de la lumière suivant la composition des matières. Quant à ce qui concerne l'origine même du phénomène, tout porte à croire que les effets proviennent d'un ébranlement, d'un mouvement vibratoire communiqué aux particules des corps

par l'action de la chaleur, d'où résulte une émission de rayons lumineux, et cela en raison de la disposition des molécules, et à une température très-inférieure à la température rouge à laquelle tous les corps sont habituellement lumineux. Comme je n'ai pas l'intention de traiter ce sujet dans ce Mémoire, je citerai seulement les noms des auteurs qui se sont le plus occupés de la phosphorescence par élévation de température; ce sont : Wedgwood (1), Scheele, de Saussure (2), Brugnatelli, Fourcroy, Delamétrie, Haüy, Dessaigne (3), Placidus Heinrich (4), Grotthus (5), Brewster (6), Pearseal (7).

Les effets de phosphorescence par actions mécaniques s'observent quand on frotte un grand nombre de corps, les uns contre les autres ou avec un corps dur. Ainsi, lorsqu'on frotte deux cristaux de quartz dans l'obscurité, on aperçoit des étincelles de couleur rouge; quand on broie de la craie, du sucre, il y a également émission de lumière. L'effet lumineux observé par Homberg (8) quand on frappe le chlorure de calcium formé en faisant fondre de la chaux avec moitié de son poids de sel ammoniac en poudre, est un exemple d'effets de ce genre. Dans quelques cas, on a attribué l'effet produit à un dégagement d'électricité; mais, dans la plupart des circonstances, il est possible que les vibrations imprimées aux molécules des corps soient la cause de l'émission

---

(1) *Philosophical Transactions*, tome LXXXII, page 28 (1792).

(2) BECQUEREL, tome VI, page 269.

(3) *Journal de Physique*, tome LXVIII, page 444; tome LXIX, page 169. — BECQUEREL, *Traité d'Electricité* en 7 volumes, tome I, page 408; tome IV, page 36. — Id., *Traité de Physique*, tome II, page 129.

(4) *Journal de Physique*, tome LXXI, page 307. — BECQUEREL, tome VI, page 265.

(5) BECQUEREL, tome VI, page 272.

(6) *Journal philosophique d'Edimbourg*, tome I, page 383. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XIV, page 289.

(7) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLIX, pages 337 et 346.

(8) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, tome X, page 307 (1693).

de lumière, qui a lieu tout aussi bien dans le vide que dans les milieux liquides ou gazeux. Hawksbee (1), Dufay, Bergmann, de Saussure, Dessaigne (2) se sont particulièrement occupés de ces effets. Dufay, dans les Mémoires cités plus loin, est le premier à qui l'on doit d'avoir distingué la lumière due au dégagement de l'électricité de la lumière provenant du phénomène de phosphorescence.

L'émission de lumière obtenue par M. Rose pendant la cristallisation de l'acide arsénieux et pendant celle des sulfates de potasse ou de soude (3); les lueurs émises lors du clivage du mica et à l'instant de la fracture de certaines substances fondues, comme l'acide borique, ou lorsqu'on brise des cristaux de nitrate d'uranium, sont peut-être des phénomènes du même ordre.

La phosphorescence produite par l'électricité se manifeste par les lueurs qui accompagnent le dégagement de l'électricité par influence, et lorsque les gaz et les vapeurs raréfiées transmettent des décharges électriques. Elle peut même résulter d'actions mécaniques, comme le prouve la lumière émise lors du frottement du mercure contre le verre dans l'intérieur d'un tube barométrique, effet observé par Picard et Hawsbee. Mais en général, comme on le verra plus loin, et ainsi que Canton l'a montré, l'électricité agit par la lumière qui accompagne ses décharges.

La phosphorescence spontanée s'observe, comme on le sait, dans un certain nombre d'animaux vivants, surtout d'un ordre inférieur; des effets, peut-être du même genre, se produisent avec des substances organiques, animales ou végétales, avant que la putréfaction ait lieu, et se manifestent aussi, dit-on, lors de la floraison de certaines plantes

---

(1) HAWKSBEE, *Physico-mecanical experim.* 1709.

(2) *Journal de Physique*, tome LXIX, page 20.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXI, page 288. — BECQUEREL, *Traité d'Électricité*, tome IV, page 70. — Id., *Traité de Physique*, tome II, page 173.

ou de leur fécondation ; la cause de l'émission de lumière dans ces différentes circonstances est encore inconnue : tient-elle aux effets d'une combustion lente? C'est ce que l'on ne pourrait affirmer maintenant (1).

La phosphorescence par insolation, ou produite sous l'action du rayonnement lumineux, consiste en ce que si l'on expose pendant quelques instants à l'action de la lumière solaire ou diffuse, ou à celle des rayons émanés d'une source lumineuse de quelque intensité, certaines substances minérales ou organiques, ces matières deviennent immédiatement lumineuses par elles-mêmes, et brillent alors dans l'obscurité avec une lueur dont la couleur et la vivacité dépendent de leur nature et de leur état physique ; la lueur qu'elles émettent ainsi diminue graduellement d'intensité, pendant un temps qui varie depuis quelques secondes jusqu'à plusieurs heures. Quand on expose de nouveau ces substances à l'action du rayonnement, le même effet se reproduit. L'intensité de la lumière émise après l'insolation est toujours beaucoup moindre que celle de la lumière incidente. Ces phénomènes paraissent avoir été observés d'abord avec des pierres précieuses (2) ; puis en 1604 (3) avec la pierre de Bologne calcinée, phosphore qui a le plus occupé les physiciens ; ensuite avec un diamant par Boyle en 1663, en 1675 (4) avec le phosphore de Baudoin (résidu de la calcination du nitrate de chaux), et plus tard à l'aide d'autres substances que nous allons citer (5).

(1) Becquerel, tome IV, page 70 ; *Traité de Physique*, tome II, page 173. — *Journal de Physique*, tome LXVIII, page 449, et tome LXIX, page 25. — De Quatrefages, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXI, pages 428 et 618.

(2) Dufay, *Mém. de l'Académie des Sciences de Paris*, tome LIII, page 347 (1735). — Becquerel, *Traité d'Électricité* en 7 volumes, tome I, page 410.

(3) Découverte faite par hasard par un artisan de Bologne nommé Vincenzo Calciarolo. (*Collection académique*, partie étrangère, tome IV, p. 108. — *Traité sur la pierre de Bologne*, par C. Mentzelius.)

(4) Baudoin, *Phosphorus hermeticus*, etc. (*Philosoph. Trans. abridg.*, t. XI, p. 368.

(5) Dufay, *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris*, tome XLVIII ;

Les corps qui sont ainsi les plus impressionnables à l'action du rayonnement sont les sulfures de calcium et de barium (phosphores de Canton et de Bologne), le sulfure de strontium, certains diamants, et la variété de fluorure de calcium qui a reçu le nom de *chlorophane*. On avait prétendu que certaines pierres précieuses jouissaient de la faculté d'émettre une lumière vive dans l'obscurité; mais, déjà dans le siècle dernier, Dufay avait montré combien il fallait réduire ces assertions à leur juste valeur.

D'autres corps que les substances qui viennent d'être nommées sont également doués de cette propriété, mais à un degré plus faible, et ne luisent que pendant plusieurs secondes immédiatement après l'action de la lumière. On peut citer, parmi ces corps, la potasse fondue, la soude, le nitrate de chaux et le chlorure de calcium desséchés, les sulfates de soude et de potasse avec ou sans eau de cristallisation, plusieurs minéraux à base de chaux, tels que l'arragonite, la dolomie, les calcaires concrétionnés, la craie, le phosphate de chaux, les sulfates et carbonates de strontiane, et de baryte.

D'autres substances jouissent également de la faculté d'émettre de la lumière dans l'obscurité après leur exposition préalable à lumière; mais, pour être témoin des effets, il faut que l'observateur soit placé depuis quelque temps dans une chambre obscure, et qu'au volet de la fenêtre soit pratiquée une ouverture, de façon que l'observateur, qui se tient à côté les yeux fermés, puisse exposer les substances à l'action de la lumière, refermer l'ouverture, et examiner ensuite immédiatement les corps qui ont reçu l'impression du rayonnement. On reconnaît alors, par ce moyen, qu'un grand nombre de minéraux, de sels, de substances organiques, comme le papier sec, la gomme arabi-

---

page 524 (1730). — BECCARIA, *De quamplurimis phosphoris*, etc., Bologne, 1744. — *Collection académique*, partie étrangère, tome X, page 197. — BECQUEREL, *Traité de Physique*, tome II, page 263, et *Traité d'Électricité*, tome I, page 65

que, le sucre, les dents, etc., luisent ainsi pendant une ou plusieurs secondes.

Ces effets se produisent à l'aide d'autres sources lumineuses que le soleil, mais avec une intensité qui dépend de l'intensité même de la lumière incidente et de sa composition ; ainsi le sulfure de calcium peut être rendu actif à l'aide de la lumière d'une bougie : mais d'autres substances moins impressionnables ne reçoivent pas de cette source une action suffisante pour devenir lumineuses. La lumière des étincelles et des décharges électriques, au contraire, a une intensité très-grande ; aussi, sous son action, les substances même faiblement phosphorescentes par insolation, peuvent devenir lumineuses dans l'obscurité (1). Du reste, la durée si courte de l'étincelle électrique, suffisante néanmoins pour rendre lumineuses les substances phosphorescentes, montre que le temps nécessaire pour que les substances impressionnables deviennent actives est extrêmement court. Néanmoins, s'il n'est besoin d'exposer les substances phosphorescentes que pendant un temps très-court à la lumière diffuse ou solaire pour qu'elles donnent lieu à une émission de lumière dans l'obscurité, cependant, quand il s'agit de substances faiblement lumineuses, pour que cette émission soit la plus vive possible, il est nécessaire, d'après les observations qui ont été faites, de prolonger l'exposition à la lumière pendant une ou plusieurs secondes, surtout si la lumière incidente n'a pas une forte intensité.

Les effets de phosphorescence par insolation ont été le sujet de recherches plus nombreuses que ceux qui sont dus à l'action de la chaleur ; mais on a plutôt recherché quelles étaient les causes qui faisaient luire plus ou moins les différents corps au lieu d'étudier le mode d'action de l'agent lumineux, et les circonstances qui influent non-seulement sur l'*intensité*, mais encore sur la *réfrangibilité* et la *durée*

---

(1) Becquerel, *Traité d'Électricité*, tome I, page 45, et tome VI, page 284 ; *Traité de Physique*, tome II, page 150.

de la lumière émise. On peut citer particulièrement les recherches de Boyle (1), de Boze, de Lemery, de Margraff, de Dufay, de Canton (2), de Beccaria ; celles de Wilson (3), qui a prouvé que, suivant le mode de préparation de certains phosphores, on pouvait les obtenir lumineux avec différentes nuances; enfin celles de Dessaigne (4), de Placidus Heinrich (5), de Seebeck et de Grotthus (6).

Le phénomène de phosphorescence par insolation est beaucoup plus général qu'on ne le pense habituellement, et l'on peut dire que si tous les corps sont visibles pendant que la lumière qui les éclaire est renvoyée par diffusion vers l'observateur, l'action du rayonnement sur un certain nombre d'entre eux ne cesse pas aussitôt qu'ils ne sont plus soumis à son influence, et peut se continuer encore pendant plus ou moins de temps, suivant la nature et l'état physique du corps. Nous verrons plus loin qu'un très-grand nombre de corps donnent lieu à des effets du même ordre que ceux que l'on observe avec les sulfures alcalino-terreux, et, ainsi que je l'ai prouvé, que certaines substances, qui n'ont pas présenté d'émission de lumière après l'insolation, conservent néanmoins l'impression due à l'action du rayonnement, mais pendant un temps trop court pour que l'effet puisse être observé dans les conditions ordinaires.

Quelques-uns des physiciens cités plus haut, pour exprimer l'effet produit dans cette circonstance, avaient comparé les corps phosphorescents à des éponges s'imprégnant de lumière, et qui, une fois à l'obscurité, émettaient la lumière absorbée; mais cette comparaison n'est pas tout à fait juste : car, si l'influence du rayonnement sur une substance

(1) Boyle, *Adamas lucens*, etc (1663).

(2) An easy meth. of. making a phosph., etc... *Philosophi. Transact.*, 1768.

(3) *Journal de Physique*, tome XV, page 92.

(4) *Journal de Physique*, tome LXIX, page 5.

(5) *Journal de Physique*, tome LXXI, page 307.

(6) *Journal de Schweiger*, tome XIV, page 134. — Becquerel, *Traité d'Électricité*, tome VI, page 272.

impressionnable donne lieu à une persistance dans l'impression que la lumière exerce sur elle, la partie du rayonnement qui produit cet effet est en général plus réfrangible que le violet visible, et se trouve formée des rayons dont les vitesses de vibration sont les plus grandes, et cependant la lumière émise par la substance, après l'action du rayonnement, a une réfrangibilité moindre; en d'autres termes, dans la plupart des cas, mais non pas dans tous, la phosphorescence résulte d'une émission de rayons de plus faible réfrangibilité, et par conséquent d'une vitesse de vibration moindre que celle des rayons qui, par leur influence, ont donné lieu à ce phénomène. Ainsi ces effets de lumière peuvent être assimilés à ceux que produit la chaleur : on sait en effet que les rayons calorifiques, quand ils sont absorbés par les corps et qu'ils les échauffent, donnent lieu, de la part de ces derniers, à une émission de rayons qui se comportent en général comme émanés d'une source à température plus basse.

Ces derniers résultats se déduisent des recherches que j'avais entreprises il y a une quinzaine d'années, lorsque j'ai étudié l'action du spectre solaire sur les différents corps impressionnables à l'action de la lumière. Comme il est nécessaire, pour l'intelligence des faits qui sont exposés dans ce travail, de connaître les principales conséquences des Mémoires que j'ai publiés sur la phosphorescence par insolation, je vais rapporter brièvement les principales conclusions auxquelles j'ai été conduit (1) :

1°. Les nombreuses recherches faites antérieurement à celles-ci avaient bien montré que les rayons violets étaient plus efficaces que les autres pour donner lieu aux effets de phosphorescence; mais il est résulté des expériences que

(1) Constitution du spectre solaire, *Bibliothèque universelle de Genève*, août 1842. — Effets produits sur les corps par les rayons solaires, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 314 (1843). — Note sur la phosphorescence par insolation, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, page 244. — *Archives du Muséum de Paris*, 1839.

j'ai faites, qu'en général la portion du rayonnement solaire qui excite la phosphorescence a une réfrangibilité plus grande que celle des rayons violets, et est située en partie au delà de la portion visible du spectre.

2°. Les substances diverses sont impressionnables entre des limites différentes de réfrangibilité; ainsi, dans le spectre solaire, le sulfure de calcium phosphorescent présente en général deux maxima d'intensité, l'un correspondant au violet extrême entre les raies G et H, l'autre situé au delà et entre les lignes O et P; le sulfure de barium ne présente qu'un seul maximum et placé entre les lignes G et O. Les différents corps ne luisent donc pas dans les mêmes parties du spectre.

3°. La couleur de la lumière émise par les substances phosphorescentes est propre à chaque substance, et ne correspond pas en général à la partie active du spectre sur chacune d'elles; ainsi le sulfure de barium qui luit avec une couleur jaune donne lieu à cette émission dans la partie violette du spectre et au delà; le sulfure de calcium, soit qu'il donne une phosphorescence orangée, soit bleue, soit verte, luit également dans la partie la plus réfrangible du spectre solaire. Il en est de même pour les autres corps. Les expériences de Dufay (1), de Wilson (2), de Dessaigne (3) avaient déjà mis ce fait en évidence.

4°. Une partie du rayonnement lumineux détruit la phosphorescence produite, comme l'avait d'abord observé Seebeck (4), ou, en d'autres termes, détruit la modification acquise dans la partie la plus réfrangible du spectre. Cet effet, comme je l'ai démontré, se manifeste depuis le violet ou le bleu jusqu'au delà du rouge, c'est-à-dire dans la plus grande étendue de la partie visible de l'image prismatique, et même au delà.

---

(1) Mémoires cités plus haut, page 9.

(2) *Journal de Physique*, tome XV, page 92.

(3) *Journal de Physique*, tome LXIX, page 6.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XIV, page 903.

5°. Lorsqu'on expose une substance fortement phosphorescente par insolation à l'action des rayons les plus réfrangibles ou simplement à la lumière diffuse, rentrée dans l'obscurité cette substance devient lumineuse, et, peu de temps après, la lumière qu'elle peut émettre est inappréciable à nos organes en raison de sa faible intensité; mais la modification qu'elle a reçue du rayonnement n'est pas encore détruite pour cela, et une élévation de température dans l'obscurité la rend de nouveau lumineuse. La lumière qu'elle émet ainsi est de courte durée; peu d'instants après, la substance redevient obscure, et pour que la chaleur donne lieu à une nouvelle émission de lumière, il est nécessaire que cette substance soit de nouveau exposée au rayonnement solaire.

Quand des substances telles que les sulfures de barium ou de calcium ont été exposées à la lumière et sont placées dans une obscurité profonde pendant quelque temps (un jour ou deux au plus), elles perdent tout à fait la faculté de luire immédiatement par élévation de température; mais une nouvelle insolation les rend de nouveau phosphorescentes par la chaleur. Ainsi la modification acquise par l'action du rayonnement ne se conserve que pendant un certain temps dans le corps phosphorescent, puis finit par disparaître. Cet effet se produit que le corps soit renfermé ou non, pourvu qu'il soit à l'obscurité.

Il semble, d'après cela, que les corps soumis à l'action de la lumière n'aient la faculté d'émettre qu'une certaine somme de vibrations lumineuses due à la modification qu'ils ont reçue de la part du rayonnement; s'ils restent dans l'obscurité, la lumière est émise lentement et pendant un temps assez long, en diminuant graduellement d'intensité, jusqu'à ce que cette modification soit détruite; si on les échauffe, l'élévation de température fait émettre rapidement aux corps toute la quantité de lumière qu'ils sont capables d'émettre, et cet effet ayant lieu dans un temps de courte durée, la lueur émise est assez intense.

Je dois faire observer que Pearseal a cité un fait qui semblerait montrer que la modification reçue par du spath fluor blanc, de la part de la lumière électrique, était conservée pendant un certain temps à l'obscurité, et était détruite à la lumière; mais ce fait mérite confirmation. Il faudrait examiner, dans chaque cas, quelle a été la réfrangibilité des rayons actifs, car la lumière solaire, contenant une proportion plus notable de rayons de faible réfrangibilité que la lumière électrique, aurait pu agir à la manière des rayons jaunes et orangés, en éteignant la phosphorescence; ou bien, si le corps avait été exposé aux rayons solaires directs, l'élévation de température qui en serait résultée aurait pu conduire au même résultat.

Certains minéraux, comme on le sait, sont capables de luire par élévation de température sans avoir été préalablement exposés aux rayons lumineux; mais alors cet effet résulte d'un arrangement moléculaire que peut détruire l'action prolongée d'une température plus ou moins élevée; ainsi les variétés de spath fluor colorées et qui sont lumineuses par élévation de température, après l'action prolongée de la chaleur, deviennent incolores et cessent de posséder cette propriété. Dans ce cas, l'effet est indépendant de celui que le rayonnement produit. Il est possible, d'un autre côté, que la chaleur seule soit capable de provoquer à un certain degré de température des vibrations d'où résulte une émission de lumière, et que cette température soit, pour certaines substances, inférieure à la température rouge à laquelle tous les corps deviennent lumineux.

6°. L'élévation de température des corps pendant qu'ils sont soumis à l'insolation diminue la quantité de lumière que ces corps émettent ensuite dans l'obscurité. Par la même raison, l'abaissement de température augmente, en général, le pouvoir qu'ils possèdent de luire dans l'obscurité. (Nous verrons dans ce travail comment la chaleur agit sur un certain nombre de substances.)

7°. Lorsqu'on projette, pendant un temps très-court (une fraction de seconde environ ou une seconde au plus), un spectre lumineux très-petit et très-intense sur une surface enduite d'un sulfure fortement phosphorescent, on remarque que si la surface a été primitivement impressionnée sur toute son étendue, la destruction de la phosphorescence qui a lieu dans la partie la plus lumineuse du spectre (*voir* la 4e conclusion) ne s'opère pas en rendant immédiatement obscure cette matière; le sulfure brille d'abord pendant très-peu d'instants dans cette partie du spectre, c'est-à-dire dans le rouge, l'orangé, le jaune, le vert et le bleu, puis toute lumière cesse et il ne se produit plus rien, même par élévation de température.

Il est probable que la partie du rayonnement comprise entre le bleu et le rouge du spectre et qui détruit la phosphorescence, la détruit à la manière de la chaleur. Comme les corps phosphorescents ne sont capables de rendre qu'une certaine somme de lumière après leur exposition au rayonnement, les rayons les moins réfrangibles donneraient lieu, d'après cela, à une émission rapide de lumière, et quand les substances qui sont exposées à leur action auraient émis toute la lumière qu'ils pourraient produire, ils cesseraient de luire. De là, dans cette partie du spectre, une destruction rapide des effets lumineux.

Ainsi cette expérience prouverait que les corps soumis à l'action de la lumière reçoivent une certaine somme d'action qui est toujours la même pour le même corps et pour une température déterminée, et qu'une fois placés dans l'obscurité la quantité de lumière correspondante à cette somme d'action est émise, soit lentement dans les conditions ordinaires, soit rapidement par une élévation de température ou par l'action des rayons les moins réfrangibles.

8°. Lorsque le spectre solaire agit sur plusieurs corps phosphorescents, tels que certaines préparations de sulfure de calcium et de sulfure de barium, on observe un phéno-

mène très-remarquable et qui consiste en ce que, au delà du violet visible, la surface sur laquelle est déposée la substance paraît lumineuse pendant l'action du spectre, et même dans des parties où, lorsque le spectre cesse d'agir, la phosphorescence est faible (1). Nous verrons plus loin que cet effet provient probablement de ce que la substance, dans ces parties du spectre, offre une persistance dans l'impression exercée par la lumière, mais qui ne dépasse pas un temps très-court, et que sous l'action de cette dernière l'effet lumineux a lieu d'une manière continue.

Je reviendrai dans le courant de ce Mémoire sur cette propriété que j'ai observée pour la première fois il y a quinze ans et qui a été étudiée pendant ces dernières années, par différents physiciens, avec des corps qui la manifestent bien nettement sans présenter les effets de phosphorescence dans les conditions ordinaires; cette propriété a reçu depuis le nom de *fluorescence*.

Voilà les principaux faits qui étaient connus antérieurement à la publication de ces Mémoires; mais il restait à étudier plus complétement différentes circonstances de l'action du rayonnement sur les matières si remarquables qui sont douées de phosphorescence, ainsi que les causes qui interviennent dans la préparation des matières artificiellement phosphorescentes, pour leur donner la faculté de présenter des rayons de telle ou telle réfrangibilité. Tel est le but que je me suis proposé; car le phénomène de phosphorescence par l'action du rayonnement, et que l'on observe sur un grand nombre de corps, est un des plus curieux de la physique moléculaire, en ce qu'il tend à nous initier à la manière dont les vibrations lumineuses se modifient quand elles viennent frapper les différentes substances, en donnant lieu peut-être à quelques-uns des effets d'où dépend la couleur des corps.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 320 (1843).

PREMIÈRE PARTIE.

SUBSTANCES PHOSPHORESCENTES PAR INSOLATION.

§ I. — *Substances diverses.*

Je n'ai pas l'intention de présenter un tableau de tous les corps jouissant de la propriété d'émettre de la lumière après une exposition au rayonnement lumineux ; d'après ce que j'ai dit plus haut, cette propriété est beaucoup plus générale qu'on ne le suppose habituellement, surtout si l'on se place dans l'obscurité pendant un quart d'heure ou une demi-heure avant d'opérer, et qu'on examine les corps immédiatement après les avoir exposés au rayonnement. Je me bornerai à citer ceux dans lesquels ces propriétés sont les plus marquées à la température ambiante.

Les substances les plus lumineuses sont d'abord les sulfures alcalino-terreux, c'est-à-dire les sulfures de calcium, de barium et de strontium ; les deux premiers donnent les phosphores de Canton (jaune) et de Bologne (orangé). Ces matières, quand elles sont bien préparées, peuvent luire pendant plusieurs heures dans l'obscurité après l'action solaire, mais en présentant des lueurs décroissant rapidement d'intensité dans les premiers instants, puis allant ensuite en s'affaiblissant plus lentement.

Il n'est pas besoin de dire que la lueur est émise dans le vide comme dans les gaz, et que l'action n'est accompagnée d'aucun effet chimique ; elle est donc le résultat d'une modification physique temporaire. Parmi ces sulfures métalliques, en général ceux de strontium et de barium offrent une plus grande vivacité dans l'émission de la lumière, et ceux de calcium donnent une plus grande variété de teintes. Les sulfures des métaux alcalins ne donnent aucun effet, ou du moins aucune action comparable à celle manifestée par ces trois substances ; quant aux autres composés de strontium, de barium et de calcium, à l'excep-

tion peut-être des séléniures, ils ne paraissent pas offrir des actions aussi énergiques.

Après les sulfures que l'on vient de citer, on peut placer quelques minéraux, et en particulier un grand nombre de diamants et la plupart des échantillons de fluorure de calcium; mais tous les diamants ainsi que tous les fragments de fluorure de calcium ne sont pas lumineux, et il en est de même des sulfures cités précédemment, qui ne luisent point s'ils ne sont pas préparés convenablement, quoique ayant même composition chimique. Parmi les diamants, ce sont, d'après Dufay, les diamants jaunes qui sont le plus généralement lumineux; cependant il y en a beaucoup de blancs, de bleus, etc., qui présentent également cet effet; la lueur émise est en général jaunâtre et verdâtre; quant à la chaux fluatée, c'est principalement la variété colorée en vert, et connue sous le nom de *chlorophane,* qui est bien lumineuse par insolation; elle émet une lumière légèrement bleue-verdâtre. On dit ordinairement que la chaux fluatée blanche est peu lumineuse par insolation : je possède cependant un échantillon de cette matière, qui est très-blanc et très-limpide, et qui donne presque autant de lumière par insolation que la chlorophane verte, tandis que d'autres échantillons, en apparence identiques, ne donnent que de faibles effets. On retrouve donc des résultats analogues à ceux que l'on observe avec le diamant, et on ne connaît pas encore les causes qui modifient l'état moléculaire de ces corps de façon à les rendre phosphorescents par insolation ou à les laisser inactifs. Le diamant et le fluorure de calcium n'offrent pas une grande vivacité de lumière, mais ils restent assez longtemps lumineux; ainsi j'ai vu un fragment de fluorine verte et deux diamants blancs émettre encore de la lumière au bout d'une heure après l'insolation, ce qui indique que ces matières ont une grande *capacité* pour la phosphorescence, si l'on peut s'exprimer ainsi.

On a prétendu que les diamants et la chaux fluatée phos-

phorescente par insolation, quand ils ont été maintenus pendant très-longtemps à une température élevée, pouvaient perdre la faculté de devenir phosphorescents; mais il y a des expériences contraires à cette opinion, et entre autres celles faites par Dufay, et ce sujet mériterait d'être étudié de nouveau; en tout cas, la différence des effets observés avec des corps en apparence semblables montre que l'arrangement moléculaire donne aux corps dont il s'agit le pouvoir d'émettre de la lumière dans l'obscurité et que, dans certains cas, la chaleur peut modifier les effets obtenus. Il se manifesterait donc une action du genre de celle qui se produit, dans un autre ordre de phénomènes, lors des modifications opérées par la chaleur sur le soufre, le phosphore, l'oxyde de chrome, etc.

Un très-grand nombre de minéraux et de sels peuvent être cités après les substances précédentes, mais ils ne luisent souvent que pendant plusieurs secondes, et quelquefois, mais rarement, pendant plusieurs minutes après l'action du rayonnement; ces substances sont, en général, à base alcaline ou terreuse. On distingue d'abord les composés à base de chaux : ce sont, après le fluorure de calcium, l'arragonite et certains calcaires, principalement les calcaires concrétionnés (assez vivement lumineux verts pendant un temps qui peut aller jusqu'à dix à quinze secondes); la craie (lumineuse verdâtre); la chaux phosphatée, arséniatée, sulfatée; le nitrate de chaux desséché (phosphore de Baudoin, blanc verdâtre); le chlorure de calcium desséché (bleuâtre); le cyanure de calcium, etc. Quant à la chaux elle-même, elle n'est pas lumineuse; suivant Dessaigne, elle peut présenter cet effet lorsqu'elle est hydratée; mais est-on certain qu'il n'y ait pas eu mélange de carbonate?

Un grand nombre de composés de strontiane et de baryte sont également lumineux; on peut citer entre autres le chlorure de barium, les cristaux de sulfate de strontiane (bleuâtres) et ceux de sulfate de baryte; les cristaux de car-

bonate de strontiane et de baryte (vert jaunâtre); ces mêmes substances à l'état de précipités; les acétates de ces bases (verdâtres), etc. Il est a remarquer que parmi les sels de calcium le nitrate est un des plus lumineux, l'acétate l'étant peu; tandis que les nitrates de baryte et de strontiane sont peu phosphorescents et que les acétates de ces métaux luisent avec assez d'intensité.

On observe également des effets très-marqués avec la magnésie, le carbonate de magnésie; la soude caustique fondue, ainsi que la potasse (bleuâtre); les sulfates de potasse ou de soude avec ou sans eau de cristallisation; le fluorure de sodium (bleuâtre); le chlorure de sodium desséché (jaunâtre), le chlorure de potassium; les iodures et nitrates de soude et de potasse; le cyanure de potassium (blanc bleuâtre); le carbonate de glucyne (verdâtre); l'acide succinique, le borax, l'acide oxalique, l'acide tartrique, etc.

Il est facile de montrer que l'état moléculaire ou une certaine quantité d'eau de cristallisation exerce une grande influence sur quelques-unes de ces substances, car en les fondant on peut leur faire perdre leur pouvoir de phosphorescence. Ainsi le nitrate de chaux, le chlorure de calcium, le sulfate de soude, le sulfate de potasse, le chlorure de sodium, pris à l'état de dissolution ne sont pas phosphorescents; si on les dessèche à l'aide d'un courant d'air chaux, ils deviennent lumineux sous l'action solaire; quand on les fond, ils perdent en partie cette propriété pour l'acquérir de nouveau au même degré en repassant par l'état de dissolution.

Malgré que l'eau soit dans certain cas un obstacle à la production de la phosphorescence, puisque le chlorure de calcium, le nitrate de chaux ne sont pas lumineux quand ils en renferment une certaine quantité, cependant le sulfate de soude, même avec de l'eau de cristallisation, est lumineux; néanmoins ce dernier sel est moins phosphorescent que lorsqu'il est desséché à 100 degrés.

On peut citer parmi d'autres corps également phosphorescents, le sel ammoniac, l'acide arsénieux assez vivement lumineux (vert jaunâtre), le sulfate de magnésie, l'alun. Je n'ai pas vu le quartz ni le verre lumineux dans les conditions ordinaires des expériences. Les composés métalliques sont rarement lumineux et surtout ceux qui sont produits par la voie sèche. On peut cependant citer comme exceptions, d'après Dessaigne, la blende, les oxydes de plomb et de zinc (1).

Les matières organiques sont quelquefois bien lumineuses après l'action du rayonnement : telles sont le papier, surtout le papier desséché, la soie, le sucre, le succin, le sucre de lait, les dents, etc. Quant aux liquides et aux gaz, on n'en a pas encore observé qui soient lumineux par insolation, et il semble que l'état de mobilité de leurs particules soit contraire à l'état moléculaire dans lequel doivent se trouver les corps pour qu'ils manifestent la phosphorescence après l'action du rayonnement.

Pour observer les différents effets qui viennent d'être cités, on s'est borné à exposer les corps à la lumière solaire ou diffuse, et à les rentrer dans l'obscurité, de sorte qu'il se passe au moins une seconde entre le moment où ils cessent d'être frappés par les rayons solaires et celui où l'observateur les regarde; mais nous verrons dans la seconde partie de ce Mémoire, qu'en examinant les corps une fraction de seconde après l'action du rayonnement, on reconnaît que certains d'entre eux, avec lesquels on n'avait pas encore observé la propriété de phosphorescence, donnent une émission de lumière.

J'ai déjà dit précédemment que la lumière des décharges électriques, dont l'intensité est si vive et qui contient une plus grande quantité de rayons très-réfrangibles que la

---

(1) *Journal de Physique*, tome LXIX, page 8.

lumière solaire, agissait plus énergiquement que celle-ci; en effet, les expériences de phosphorescence faites par son intermédiaire peuvent être considérées comme de très-belles démonstrations des phénomènes dont il est question. Du reste, les résultats que l'on obtient en se servant des étincelles électriques montrent certainement que l'arrangement moléculaire des corps phosphorescents est la cause d'où dépend le phénomène. On peut citer notamment à ce sujet les recherches de Dessaigne (1) et celles de Pearseal (2): ces physiciens ont montré que des corps, et principalement des fragments de spath fluor et des diamants qui avaient perdu la faculté de luire après une exposition préalable à la lumière solaire, soumis à l'action de décharges électriques, avaient repris cette propriété. On a admis jusqu'ici que la décharge agissait comme source de lumière; mais quand elle passe très-près de la surface des corps ou au travers de leur massse, il est possible qu'elle modifie ces corps d'une manière spéciale, comme semble le montrer la coloration superficielle acquise par le spath fluor blanc.

J'ai été à même de constater à l'aide d'un fragment de spath fluor blanc, très-limpide, qui cependant était faiblement phosphorescent, que des décharges électriques excitées près de sa surface avaient augmenté sa faculté de luire; en outre, par élévation de température, la lumière émise était plus intense qu'avec des fragments du même échantillon, mais qui n'avaient pas reçu l'influence des décharges électriques.

Il n'a été question jusqu'ici que de la lumière émise par différentes substances plus ou moins phosphorescentes, sans distinction de sa couleur ou de sa réfrangibilité. Les lueurs phosphoriques peuvent présenter les différentes couleurs

---

(1) *Journal de Physique*, tome LXIX, page 9.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLIX, pages 337 et 346.

prismatiques depuis le rouge orangé jusqu'au violet. Je n'ai pas observé de teinte rouge correspondant à l'extrémité rouge du spectre et par conséquent aux raies A et B. Avec des corps de même nature, on peut obtenir différentes nuances; ainsi l'on a dit qu'il y avait des diamants qui étaient lumineux rouges, d'autres bleus; je n'ai pas été à même de constater ces derniers effets, et les diamants que j'ai pu étudier ont donné une lueur jaunâtre ou verdâtre. En général, avec les substances salines et les minéraux, les teintes prédominantes sont blanches avec une légère coloration verdâtre ou jaunâtre; mais on va voir plus loin qu'avec les sulfures alcalino-terreux la même substance, préparée artificiellement, peut présenter les différentes teintes prismatiques depuis le rouge orangé jusqu'au violet.

§ II. — *Sulfures phosphorescents. Couleur de la lumière émise à la température ordinaire.*

Les substances qui sont lumineuses au plus haut degré, après l'action du rayonnement lumineux, sont les sulfures alcalino-terreux, lesquels ont reçu spécialement le nom de *phosphores artificiels*; du reste, ce sont principalement certains sulfures de calcium et de barium qui avaient servi aux recherches faites dans le siècle dernier. On avait bien montré, et entre autres Wilson (1), que, suivant le mode de préparation, on pouvait donner aux phosphores la faculté de luire avec des nuances diverses, mais sans spécifier quelles étaient les causes de ces différences et s'il ne se produisait pas dans cette circonstance des corps dont la composition chimique n'était pas la même. Ayant été conduit à supposer que dans certains cas la même substance, suivant son état physique, était douée de propriétés lumineuses différentes, j'ai dû étudier à nouveau le mode de préparation

(1) *Journal de Physique*, tome XV, page 92.

de ces matières si éminemment impressionnables, avec d'autant plus de raison, que je suis parvenu à connaître les conditions nécessaires pour produire avec certitude telle ou telle lumière, ou bien tel ou tel effet après l'insolation.

On ne peut obtenir les sulfures lumineux qu'en les préparant par la voie sèche et par une élévation de température assez forte. Ce mode de préparation donnant en général des mélanges de matières, il n'est pas possible de déterminer exactement la composition chimique de la substance impressionnable; ce n'est que par induction, comme on le verra plus loin, que l'on peut en inférer la constitution probable, mais non certaine.

Les sulfures de strontium, de calcium et de barium, quand on se place dans des conditions convenables, peuvent donner une émission de lumière parfois très-vive; s'il fallait classer ces corps d'après la facilité de leur préparation et l'élévation de température nécessaire pour les produire, les sulfures de strontium seraient en tête, exigeant une moindre élévation de température pour leur préparation; ceux de calcium viendraient en second lieu, puis ceux de barium. Quant à la réfrangibilité des rayons émis par ces sulfures, on peut dire qu'avec les composés de strontium, ce sont les teintes vertes et bleues qui dominent, c'est-à-dire celles de l'extrémité la plus réfrangible du spectre; avec les sulfures de barium, ce sont au contraire les teintes orangé, jaune et verte, ou les teintes de la partie la moins réfrangible de l'image prismatique; mais avec les combinaisons du calcium on peut avoir toutes les nuances depuis le rouge orangé jusqu'au violet.

Quel que soit le mode de préparation des monosulfures alcalino-terreux, il se forme en même temps des polysulfures, des sulfates et des hyposulfites; cependant, d'après les résultats dont on va parler, il est probable que la plupart du temps ce sont les monosulfures qui donnent aux composés le pouvoir de phosphorescence, et que, suivant

leur état physique particulier, ils sont doués de propriétés diverses et luisent avec des teintes différentes. On peut citer à l'appui de cette assertion les résultats suivants : Si l'on prépare les sulfures au moyen de la réduction des sulfates de chaux, de baryte ou de strontiane par le charbon, quelle que soit la température et la durée de l'opération, le pouvoir de phosphorescence du composé formé dépend de l'état primitif du sulfate; ainsi le sulfate de baryte cristallisé naturel donne une matière lumineuse jaune-orangé (phosphore de Bologne); le sulfate de strontiane naturel de Sicile, à cristaux bacillaires, donne une lumière bleue-verdâtre, etc.; et comme l'effet est le même, que la décomposition du sulfate soit plus ou moins avancée, on est donc porté à croire que, dans tous les cas, ce sont les monosulfures qui forment les parties actives de ces composés phosphorescents. Bien plus, si l'on réduit par le charbon des sulfates obtenus dans des conditions différentes, alors les effets lumineux sont différents : ainsi le sulfate de strontiane précipité de l'acétate par le sulfate de soude donne une matière lumineuse verte-jaunâtre, et non pas bleuâtre comme le sulfate cristallisé de Sicile; le sulfate de baryte, également précipité dans les mêmes conditions, donne une matière phosphorescente verdâtre, et comme il se produit des monosulfures de même que précédemment, leur arrangement moléculaire seul doit être cause des différences observées, car il n'est pas probable que ces sulfures provenant de réactions chimiques analogues soient chimiquement différents. Du reste, on verra dans la seconde partie de ce travail, que la chaleur peut exercer sur quelques-uns de ces sulfures une action telle, que ces corps acquièrent temporairement la faculté de luire avec presque toutes les nuances de spectre, suivant la température à laquelle ils sont élevés; quand on les place de nouveau à la température ambiante, ils reprennent leur pouvoir de phosphorescence qu'ils avaient avant l'expérience. Ces résultats montrent donc

que la composition chimique n'est pas la seule cause de ces changements, mais que l'état physique de la substance intervient dans la production de ces effets.

On peut citer encore le fait suivant, qu'il est utile de connaître, mais qui ne permet pas cependant de tirer la même induction : Si l'on prépare des sulfures de barium et de strontium de manière à luire avec différentes teintes, violette, jaune, verte, en les traitant par l'eau, les résidus ne sont plus phosphorescents, et les parties actives entrent en dissolution dans l'eau; en évaporant à siccité ces dissolutions, les résidus ne deviennent lumineux que si on élève leur température au rouge pendant quelques instants, mais alors ils présentent une teinte en général uniforme et qui est verte pour le sulfure de strontium et un peu plus jaune pour celui de barium. Ainsi l'action différente des phosphores dont on a fait usage ne se trouve pas conservée, puisqu'en passant par l'état de dissolution et par une élévation de température ultérieure, les sulfures de chaque base présentent des effets semblables. Ce résultat provient ou de la formation d'un oxysulfure qui, par l'action de la chaleur, donne un sulfure toujours lumineux de même nuance, ou bien de ce que les états moléculaires primitivement différents de ces sulfures sont modifiés et ramenés à présenter une action uniforme.

Ces expériences mettent encore en évidence ce fait constaté déjà depuis longtemps, c'est que l'état de dissolution n'est pas celui dans lequel il faut prendre les corps pour observer les effets de phosphorescence par insolation.

Le sulfure dont il va d'abord être question dans ce paragraphe est le sulfure de calcium, non-seulement en raison de la diversité des teintes qu'il présente, mais encore par le grand nombre d'échantillons de carbonate calcaire que j'ai pu faire servir à la préparation des matières impressionnables. Les couleurs émises par phosphorescence et indiquées ci-après sont celles que l'on observe lorsqu'à la température ordinaire les substances sont

exposées à la lumière solaire ou diffuse, puis rentrées dans l'obscurité.

Sulfures de calcium.

On peut obtenir des sulfures de calcium à l'aide d'un grand nombre de réactions donnant le plus souvent des mélanges de matières différentes; bien que, d'après ce qui a été dit plus haut, je pense que les effets lumineux présentés par ces matières résultent principalement de l'action du monosulfure de calcium, cependant, pour exprimer uniquement les faits observés, je me bornerai à dire que ces réactions conduisent à des phosphores très-remarquables au point de vue des effets physiques, et eu égard aux considérations sur l'arrangement moléculaire que l'on peut déduire des phénomènes observés. On peut distinguer parmi ces réactions, celles qui résultent : 1° de l'action directe du soufre, 2° de l'action des sulfures, 3° de la réduction du sulfate de chaux.

Action directe du soufre. L'action du soufre sur la chaux, et sur les carbonates, acétates, oxalates, nitrates de la même base, donne lieu à des masses douées de pouvoirs phosphorescents différents. Après avoir fait agir le soufre en vapeur sur ces composés, j'ai reconnu qu'il était préférable, ainsi qu'on l'avait fait antérieurement, de mélanger une certaine quantité de fleur de soufre à ces matières convenablement divisées, et d'élever la température des mélanges jusqu'au degré convenable.

Les anciennes préparations de sulfure de calcium phosphorescent étaient obtenues généralement avec des coquilles d'huîtres calcinées : ce mode de préparation donne en effet de la chaux dans un grand état de division, état éminemment favorable à la manifestation de la phosphorescence; aussi le phosphore de Canton provient-il de la calcination d'un mélange de coquilles déjà calcinées et de soufre, dans la proportion de 3 de matière pour 1 de soufre (cette matière est lumineuse jaune). Mais comme les coquilles d'huîtres calcinées renferment en outre une petite quantité de sulfure

provenant de la réduction du sulfate de chaux par les matières organiques ainsi que d'autres substances étrangères, il est préférable d'agir avec des corps dont la composition soit bien déterminée.

Quand on veut préparer un sulfure phosphorescenta vec de la chaux ou du carbonate de chaux, les proportions les plus convenables sont celles dans lesquelles sur 100 parties de matière en emploie 85 pour 100 de fleur de soufre dans le premier cas et 48 pour 100 dans le second cas, c'est-à-dire lorsqu'on emploie les quantités de soufre qui seraient nécessaires pour être brûlées par l'oxygène de la chaux ou du carbonate et pour produire un monosulfure. On mélange les matières intimement, puis on les place dans un creuset en terre, au milieu d'un fourneau à réverbère alimenté au charbon de bois. On opère en général sur 10 à 20 grammes de matière. Si l'élévation de température a été convenable et la durée de l'action de la chaleur suffisante, on retire du creuset, après le refroidissement, une masse lumineuse par insolation.

Il faut avoir égard, dans la préparation, à l'élévation de la température ainsi qu'à sa durée. En opérant en effet avec de la chaux provenant de l'arragonite fibreuse, et portant le creuset à une température inférieure à 500 degrés pendant un temps suffisant pour que, la réaction entre le soufre et la chaux ayant lieu, le soufre en excès soit éliminé, on a une masse faiblement lumineuse avec une teinte bleuâtre; si cette masse est portée à une température de 800 à 900 degrés et ne dépasse pas la fusion de l'argent ou de l'or, et cela pendant vingt-cinq à trente minutes, alors la masse offre par phosphorescence une teinte lumineuse verte très-vive. Il faut toutefois faire remarquer que la composition chimique des deux substances n'est pas la même ; cette différence d'effet néanmoins est à signaler, car avec le carbonate de chaux la réfrangibilité de la lumière émise ne varie pas autant avec l'élévation de la température qu'en opérant avec la chaux.

En général, si l'élévation de température est trop vive ou trop prolongée, toute trace de phosphorescence disparaît dans la matière; ainsi, en se servant d'un fourneau à réverbère alimenté au coke, l'élévation de température acquise au bout d'un quart d'heure suffit pour donner ce résultat. Il est donc préférable de faire usage d'un petit fourneau à réverbère ordinaire alimenté au charbon de bois, ou bien de la moufle d'un fourneau de coupellation.

On détermine de la manière suivante la durée de l'action calorifique nécessaire pour avoir le maximum d'effet. On met simultanément dans le fourneau, ou dans la moufle, plusieurs creusets contenant une même quantité du mélange soumis à l'expérience; puis à partir du moment où les creusets sont portés au rouge blanc, on les retire de cinq en cinq minutes ou de dix en dix minutes, et l'on compare les différentes matières ainsi obtenues. Avec la chaux et le carbonate de chaux, vingt-cinq à trente minutes de calcination donnent le maximum d'effet. Souvent on remarque que la masse centrale de la matière phosphorescente présente une nuance homogène un peu différente de celles des parties qui touchent au creuset ou bien qui se trouvent à la partie supérieure; cet effet provient probablement de l'action de l'oxygène ou de la vapeur d'eau sur les portions de matières dont il s'agit, et dans les préparations dont il va être question on notera les circonstances dans lesquelles il a été observé. Du reste, on a eu soin en général de ne prendre que les effets donnés par la masse centrale de la substance phosphorescente. Souvent, surtout lorsqu'il s'agit de la préparation des phosphores au moyen des carbonates, il est préférable de broyer de nouveau la matière déjà calcinée et d'y mélanger du soufre, afin de lui faire subir une deuxième et même une troisième calcination, et l'on obtient alors une masse phosphorescente homogène; tel est l'effet que l'on observe lors de la calcination du spath d'Islande pulvérisé et du soufre, et lors de celle du carbonate de strontiane.

En opérant dans les conditions précédentes à l'aide des

carbonates ou des oxydes préparés par élévation de température, ces substances étant divisées et tamisées avec soin, et mélangées avec les proportions de soufre indiquées plus haut, on a eu les résultats suivants, en ayant soin de luter les couvercles des creusets qui contenaient les mélanges :

MATIÈRES MÉLANGÉES AU SOUFRE.	COULEUR DE LA LUMIÈRE ÉMISE par phosphorescence après l'insolation.
Spath d'Islande très-pur.........	*Jaune orangé.*
Chaux de spath.................	*Jaune orangé* moins vif.
Marbre blanc (de Carrare).......	*Jaune,* lumière émise très-faible.
Chaux de marbre blanc.	*Jaune,* lumière émise très-faible.
Chaux de coquilles d'huîtres.....	*Jaune* (phosphore de Canton).
Chaux de calcaire grossier, ou bien hydrate de chaux..........	*Jaune,* lumière très-faible.
Craie et chaux de craie..........	*Jaune,* lueur à peine visible.
Arrag. de Vertaison (crist. bacill.)	*Verte,* intensité lumineuse moyenne
Chaux d'arragonite.............	*Verte,* lumière faible.
Arragonite fibreuse	Teinte dominante *violette;* quelques parties verdâtres.
Chaux d'arragonite fibreuse......	*Verte,* phosphorescence très-vive.

On voit que le calcaire et l'arragonite ne donnent pas les mêmes effets; le premier donne une lumière jaune et la deuxième une lumière en général verte. Du reste, on doit remarquer que la réfrangibilité de la lumière émise ne tient pas à l'action de la chaleur ni à sa durée, car on obtient les mêmes effets de couleur en élevant la température de la masse à des degrés différents au-dessus du rouge; mais l'intensité lumineuse en dépend, car on obtient des matières plus ou moins phosphorescentes, et qui peuvent même cesser de l'être si l'on ne prend pas les précautions indiquées plus haut.

Il est curieux de rapprocher ces effets, des phénomènes de phosphorescence que présentent les carbonates de chaux eux-mêmes avant toute réaction : en effet, le spath d'Islande n'est pas lumineux dans les conditions ordinaires ; mais en se servant du procédé qui sera indiqué plus loin, on trouve qu'il émet des rayons rouges-orangés. L'arragonite au contraire est assez vivement lumineuse après l'insolation et donne une émission de rayons verts. Ces résultats tendent donc à indiquer que l'état particulier de ces carbonates se conserve encore dans les sulfures que l'on obtient après leur calcination préalable avec le soufre. Ces effets paraissent peut-être tenir à d'autres causes que celles d'où dépend l'état cristallin, car si l'on élève la température de l'arragonite, jusquà ce qu'elle se brise, on admet qu'elle se transforme alors en petits cristaux spathiques ; mais la masse, sous cette forme, conserve la faculté d'être phosphorescente avec une nuance verte à peu près semblable, et ne donne pas de lumière orangée comme le spath. D'un autre côté, nous allons voir qu'en faisant subir d'autres réactions à ces deux carbonates de chaux, on tend à leur donner un pouvoir de phosphorescence uniforme, différent des deux précédents, et de telle manière que leurs sulfures présentent une teinte violette.

J'ai voulu voir quels étaient les effets produits en attaquant ces carbonates ou leurs bases par des acides, afin de former des sels solubles, et en précipitant de nouveau ces sels par un carbonate alcalin, afin d'étudier de quelle manière les effets différents du spath, de l'arragonite et d'autres calcaires seraient modifiés par les réactions chimiques. J'ai reconnu d'abord qu'il faut faire dissoudre les carbonates ou les bases, de façon à ce que la dissolution soit neutre ou mieux encore légèrement alcaline ; on précipite ensuite la chaux par un équivalent de carbonate d'ammoniaque, et cela à la température d'ébullition du sel de chaux, puis on lave longtemps le précipité de carbonate formé. Il est nécessaire que le sel de chaux reste en dissolution et ne soit pas desséché

ni fondu préalablement avant de servir à la préparation du carbonate, car les effets pourraient sans cela être modifiés : ainsi, en se servant d'acide nitrique, si l'on évaporait les différents nitrates de chaux jusqu'à siccité et qu'on les fît fondre de façon à atteindre la fusion ignée et la décomposition du nitrate, ils donneraient tous ensuite un carbonate qui, calciné avec du soufre, présenterait une masse phosphorescente violette d'une manière à peu près uniforme.

Les résultats suivants ont été obtenus en traitant le même poids de chaux ou de carbonate par les mêmes quantités d'acide nitrique ou chlorhydrique, et en se servant des mêmes quantités d'eau et de carbonate d'ammoniaque afin d'obtenir le carbonate de chaux précipité; on a opéré à la même température, et les expériences ont été répétées à plusieurs reprises :

A. Composés servant à préparer les carbonates.	B. PREMIÈRE SÉRIE D'OPÉRATIONS. On change en nitrate ou en chlorure les composés A, puis on précipite le carbonate de chaux par le carbonate d'ammoniaque, et l'on chauffe le carbonate obtenu avec du soufre.		C. DEUXIÈME SÉRIE D'OPÉRATIONS. On traite les carbonates de chaux B par les acides nitrique ou chlorhydrique. On précipite de nouveau par le carbonate d'ammoniaque, et on chauffe le carbonate de chaux obtenu avec le soufre.		D. TROISIÈME SÉRIE D'OPÉRATIONS. On transforme les carbonates de chaux B en chaux par calcination; on attaque ces derniers par les acides nitrique ou chlorhydrique et on précipite par le carbonate d'ammoniaque. On chauffe le carbon. de chaux obtenu avec le soufre.	
	Acide saturant la chaux.	Lumière émise par phosphorescence.	Acide saturant la chaux.	Lumière émise par phosphorescence.	Acide saturant la chaux.	Lumière émise par phosphorescence.
Spath d'Islande......	Ac. nitrique.	*Jaune.*				
Chaux de spath.......	Ac. nitrique.	*Verdâtre* et jaunâtre, le vert domine (lumière faible).	"	"	"	"
Marbre blanc.......	Ac. nitrique.	*Violette rose,* quelques parties orangées.	"	"	"	"
Coquilles d'huîtres....	Ac. nitrique.	Teinte *verte* dominante; qq. part. jaunâtres et violettes				
	Ac. chlorhyd.	*Jaune.* Quelques points près du creuset sont violets.				
Chaux de coq. d'huîtres	Ac. nitrique.	*Verte,* lumière assez vive.	"	"	"	"
	Ac. chlorhyd.	Teinte dominante *violette;* quelq. parties sont vertes.				
Chaux de test de crustacés............	Ac. nitrique.	*Verte,* lumière vive.				

A	B. PREMIÈRE SÉRIE D'OPÉRATIONS. On change en nitrate ou en chlorure les composés A, puis on précipite le carbonate de chaux par le carbonate d'ammoniaque, et l'on chauffe le carbonate obtenu avec du soufre.		C. DEUXIÈME SÉRIE D'OPÉRATIONS. On traite les carbonates de chaux B par les acides nitrique ou chlorhydrique. On précipite de nouveau par le carbonate d'ammoniaque, et on chauffe le carbonate de chaux obtenu avec le soufre.		D. TROISIÈME SÉRIE D'OPÉRATIONS. On transforme les carbonates de chaux B en chaux par calcination; on attaque ces derniers par les acides nitrique ou chlorhydrique, et on précipite par le carbonate d'ammoniaque. On chauffe le carbon. de chaux obtenu avec le soufre.	
Composés servant à préparer les carbonates.	Acide saturant la chaux.	Lumière émise par phosphorescence.	Acide saturant la chaux.	Lumière émise par phosphorescence.	Acide saturant la chaux.	Lumière émise par phosphorescence.
Arragon. de Vertaison	Ac. nitrique.	*Violette rose.*				
Arragonite fibreuse...	Ac. nitrique.	*Verte,* quelques parties jaunâtres et bleuâtres.	"	"	"	"
Chaux d'arragonite fibreuse............	Ac. nitrique	*Verte,* lumière très-vive.	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Violette* bleuâtre. *Violette* bleuâtre.	"	"
Craie (blanc d'Espagne)	Ac. nitrique.	*Jaune,* lumière faible......	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Jaune,* lumière assez vive. *Jaune,* lumière assez vive.	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Verte* au centre; jaunâtre sur les bords. *Jaune,* lumière assez vive.
Chaux de craie........	Ac. nitrique.	*Verte,* quelq. parties bleuât., lumière faible.	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Violette* bleuâtre. *Violette* bleuâtre.	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Verte.* *Violette rose,* lum. tr.-faib.
Carbonate de chaux pur obtenu en traitant le chlorure de calcium cristallisé du commerce par le carbonate de soude.......	Ac. nitrique.	*Violette rose*..............	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Violette* rose. *Violette* rose.	Ac. nitrique. Ac. chlorhyd.	*Verte* (phosphor. faible). *Violette rose.*

On reconnaît d'abord que les carbonates naturels étant transformés en chaux, puis ensuite la chaux servant à préparer les nitrates qui, précipités par le carbonate d'ammoniaque, donnent de nouveau des précipités de carbonate de chaux, ces derniers présentent après leur calcination avec le soufre une teinte verte plus ou moins caractéristique, mais qui est très-vive quand il s'agit d'arragonite fibreuse; dans ce dernier cas on obtient un des plus beaux phosphores artificiels que l'on puisse préparer (vert légèrement bleuâtre). Mais si, au lieu de transformer les carbonates préalablement en chaux, on les attaque directement par l'acide nitrique, les matières obtenues donnent par phosphorescence une lumière orangée, jaune ou violette.

On voit donc en outre, qu'après plusieurs transformations successives les carbonates de chaux traités par le soufre donnent une phosphorescence violette, comme lorsqu'on fond préalablement les nitrates desséchés. Ainsi, la cause ou l'arrangement moléculaire en vertu de laquelle le spath, l'arragonite et différents calcaires se comportent diversement quant aux teintes de la lumière émise après l'action du rayonnement solaire, se conserve encore dans quelques circonstances après la dissolution dans les acides et même après la transformation de ces carbonates en chaux par l'action de la chaleur; mais après plusieurs transformations ou certaine réaction, telle que la fusion ignée des sels formés, toute trace de l'origine primitive du carbonate disparaît, et les différents composés tendent à donner une seule et même teinte lumineuse par phosphorescence qui est autre que celles que l'on observe avant ces transformations.

On reconnaît également que la nature de l'acide qui attaque la chaux ou le carbonate a une influence sur la manière dont le carbonate précipité se comporte quand on le traite par le soufre. En effet, quand on se sert d'acide azotique, on a de préférence une teinte verte; l'acide

chlorhydrique, au contraire, employé pour la transformation préalable en chlorure, ne donne que des teintes jaunes ou violettes.

Les résultats suivants montrent quelle est l'influence de la nature de l'acide ou du sel de chaux, et celle du carbonate soluble qui donne le précipité de carbonate de chaux.

On a d'abord pris du carbonate de chaux précipité pur (donnant une très-belle teinte verte par calcination avec le soufre), puis on a traité un poids déterminé de ce carbonate par différents acides pour former des sels solubles que l'on a précipités par un même poids de carbonate d'ammoniaque à la température de 100 degrés; les carbonates de chaux obtenus ont donné, après la réaction du soufre à la même température et pendant le même temps, les résultats suivants :

NATURE DE L'ACIDE qui a attaqué le carbonate de chaux précipité.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE par phosphorescence.
Acide azotique..................	Verte (teinte analogue quoiqu'un peu plus faible à celle émise par le composé formé directement avec le carbonate précipité avant d'être attaqué par l'acide).
Acide acétique..................	Verte, plus vive que la précédente.
Acide chlorhydrique...........	Violette, le centre de la masse est légèrement verdâtre.
Acide lactique.................	Verte, plus jaunâtre qu'avec l'acide azotique.
Acide iodhydrique.............	Verte, teinte plus faible que la précédente.

Ainsi les différences observées montrent bien l'influence de la nature du sel de chaux dissous sur l'état de précipité

de carbonate formé dans les mêmes conditions de dissolution et de température.

Les résultats suivants ont été obtenus en traitant par le soufre le carbonate de chaux préparé avec l'eau de chaux et l'acide carbonique, ou bien le même corps obtenu en précipitant le chlorure de calcium cristallisé du commerce par différents carbonates alcalins :

MODE DE PRÉPARATION du carbonate de chaux.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE par phosphorescence.
Eau de chaux et acide carbonique..	Violette, lumière très-pure.
Chlorure de calcium cristallisé et carbonate d'ammoniaque à 100°..	Violette.
Chlorure de calcium et carb^{te} d'ammoniaque à la températ. ordin..	Violette, teinte plus faible que la précédente.
Chlorure de calcium et sous-carbonate de soude à 100 degrés......	Verte, un peu sombre.
Chlorure de calcium et carb^{te} d'ammoniaque à la températ. ordin .	Violette, bleuâtre faible.
Chlorure de calcium et sous-carbonate de potasse à 100 degrés.....	Violacée faible.

Ainsi non-seulement la nature du composé de calcium, mais encore la température de la dissolution et la nature du carbonate soluble ont une influence sur l'état du précipité, et donnent à la préparation la faculté d'émettre par phosphorescence des nuances différentes.

Ces différents effets permettent d'expliquer comment, lorsqu'on prépare le sulfure de calcium phosphorescent avec du carbonate de chaux pur dont on ne connaît pas l'origine, on peut avoir des effets lumineux plus ou moins brillants, et des teintes diverses variables du jaune au violet : l'intensité lumineuse dépend le plus souvent de l'action de la chaleur, mais la réfrangibilité de la lumière émise dépend de l'état moléculaire de la combinaison de chaux. La teinte

verte très-vive, donnée par plusieurs précipités de carbonate, tient peut-être à ce que ceux-ci présentent la forme de l'arragonite; mais l'examen de ces précipités au microscope ne m'a pas permis de résoudre cette question. Je dois dire en terminant ce sujet que la matière phosphorescente verte obtenue dans les conditions indiquées plus haut, est un des plus beaux phosphores et des plus persistants de tous ceux que j'ai pu préparer; on ne l'obtient pas toujours avec facilité.

Le soufre, en agissant sur le nitrate de chaux desséché, donne un résidu de sulfure de calcium à peine lumineux avec quelques points jaune-orangé; le résidu calciné de nouveau n'a pas donné d'autre nuance. L'oxalate de chaux calciné directement avec le soufre a donné également une phosphorescence de couleur jaune-orangé analogue à la précédente.

Action des sulfures. L'action des sulfures sur la chaux et les carbonates, à la température rouge, donne des effets analogues à celle du soufre, mais avec des différences dépendant sans doute de la température à laquelle ces sulfures sont décomposés, et dès lors de la température à laquelle la réaction a lieu entre le soufre qui en provient et la chaux. J'ai étudié l'influence d'un courant d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone sur la chaux, sans obtenir aucun résultat bien net, si ce n'est une prédominance de matière lumineuse violette, ou plutôt couleur lavande.

On a fait des mélanges de chaux, de carbonate de chaux, et même de fragments de coquilles d'huîtres préalablement calcinées avec des sulfures d'étain, de mercure, d'antimoine, de cuivre, de zinc, etc., sans trouver d'autres nuances que des nuances violettes, bleues et jaunes-verdâtres pâles. Deux seules réactions sont à noter ici : la réaction du sulfure d'antimoine sur la chaux, ainsi que celle du persulfure de potassium. Si l'on mélange de la chaux (de la chaux de marbre blanc, par exemple) avec $\frac{1}{4}$ de son poids de sulfure

d'antimoine, après trente minutes d'une élévation de température au rouge blanc, on a une masse assez lumineuse jaune-verdâtre (vert-pomme); des proportions différentes ainsi qu'une température plus ou moins élevée ou prolongée ne changent pas la nuance d'une manière appréciable, mais diminue l'intensité lumineuse : il est probable que dans ce cas il se forme un antimonio-sulfure de calcium phosphorescent.

L'action du persulfure de potassium sur la chaux et le carbonate de chaux est beaucoup plus remarquable. Pour l'observer convenablement, il faut placer au fond d'un creuset un poids déterminé de persulfure de potassium (5 à 6 grammes par exemple) et recouvrir cette substance d'un petit têt percé d'ouvertures; on place sur le têt le carbonate de chaux, la chaux ou la substance sur laquelle on veut faire réagir le persulfure, et l'on élève la température du creuset jusqu'au rouge blanc, ne dépassant pas 1000 degrés ou la fusion de l'argent : le persulfure est décomposé, et le soufre qui se dégage réagit sur la matière superposée. Le maximum d'effet est atteint au bout de quinze à vingt minutes, et il ne faut pas dépasser cette limite de durée de l'action calorifique. On peut également mélanger les composés de chaux avec $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{8}$ du poids de persulfure de potassium pulvérisé. Avec le carbonate de chaux, on obtient une masse offrant des teintes mélangées, mais où se trouvent des parties lumineuses vertes très-brillantes; avec des coquilles d'huîtres préalablement calcinées on a la plupart du temps des teintes vertes très-vives. La couleur de la lumière émise est analogue à celle que donne la matière phosphorescente préparée avec le soufre et certains carbonates de chaux, tels que le carbonate provenant de la chaux d'arragonite fibreuse.

On obtient quelquefois lors de la calcination des coquilles avec le persulfure de potassium, ou bien dans certaines circonstances que je n'ai pas encore pu bien préciser en

agissant avec le persulfure de potassium et la chaux, une émission de lumière bleu-indigo indiquant la production d'un phosphore particulier que l'on n'obtient que par ce moyen; on trouve en effet, comme on le verra plus loin, que certains rayons du spectre agissent sur lui d'une manière spéciale. Ce phosphore présente un état physique particulier que l'on peut obtenir aussi, mais temporairement, en maintenant entre 200 et 300 degrés le phosphore lumineux vert préparé par l'action du persulfure de potassium sur les coquilles d'huîtres, ou bien le phosphore lumineux vert-bleuâtre produit en faisant réagir le soufre sur le carbonate formé au moyen du nitrate provenant de la craie calcinée et du carbonate d'ammoniaque.

Réduction du sulfate de chaux par le charbon. L'action du charbon sur le sulfate de chaux à une température élevée donne, comme on le sait, des sulfures de calcium et en presque totalité du monosulfure phosphorescent si la température est suffisamment élevée et prolongée; mais l'effet produit varie autant qu'en faisant usage des procédés de préparation décrits plus haut, et suivant l'origine du sulfate, ainsi que son état moléculaire, on peut avoir la plupart des nuances indiquées précédemment. Pour faire cette préparation, on mélange intimement du sulfate réduit en poudre très-ténue ou bien précipité, avec 17 p. 100 de noir de fumée, et on porte la température de la masse au rouge blanc pendant une demi-heure; une durée beaucoup plus grande anéantirait tout pouvoir de phosphorescence dans la masse de sulfure. On a eu ainsi les résultats suivants :

MODE DE PRÉPAR. DU SULFATE DE CHAUX mélangé au charbon.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE après l'insolation.
Chaux ordinaire attaquée par l'acide sulfurique monohydraté; le résidu est lavé, puis desséché....	Jaune orangé.
Chlorure de calcium cristallisé du commerce et sulfate de soude; le précipité est desséché..........	Jaune orangé.
Nitrate de chaux provenant de la chaux d'arragonite fibreuse et sulfate de soude..................	Verdâtre faible, avec quelq. points verts plus lumineux.
Sulfate de chaux cristallisé en petites aiguilles et provenant de la dissolution du bisulfate obtenu avec la chaux du commerce.........	Violette.
Plâtre déshydraté ou hydraté......	Masse à peine lumineuse.

Ainsi, par ce mode de préparation, l'état moléculaire du sulfate a une influence aussi grande qu'en faisant usage du carbonate ou de la chaux attaquée par le soufre.

On peut obtenir également du sulfure de calcium phosphorescent en employant des cristaux de gypse (cristallisé en fer de lance, ou en cristaux trapéziens blancs ou colorés, etc.) brisés en fragments de 2 à 3 centimètres de longueur sur autant de largeur et de 2 à 3 millimètres d'épaisseur. On place alors 20 à 25 grammes de ces fragmens dans un creuset, on les entoure de charbon pulvérisé, puis on les soumet à la calcination au rouge blanc pendant vingt minutes; on retire alors du creuset le sulfate transformé en partie en sulfure, et ce dernier conserve la texture du gypse et se détache par lamelles : ce sont ces lamelles que l'on soumet à l'action du rayonnement lumineux. On reconnaît alors qu'avec les différents gypses et même avec les diverses parties d'un même échantillon, en élevant la température au même degré et avec la même durée de l'action calori-

tique, les effets de phosphorescence produits ne sont pas uniformes. Les lamelles ne brillent souvent pas de la même teinte dans toute leur étendue : souvent on observe des teintes jaunâtres et verdâtres; d'autres fois bleuâtres et même violettes. Je n'ai pu reconnaître exactement les conditions nécessaires pour avoir avec du sulfate de chaux cristallisé des nuances déterminées et uniformes; cependant il m'a semblé que les teintes bleuâtres correspondaient à une moindre élévation de température et à une moindre durée de l'action calorifique. Quant aux teintes jaunes-orangées, on ne les a pas observées de cette manière, si ce n'est accidentellement.

Si l'on calcine simplement des coquilles d'huîtres dans un creuset porté à la température rouge-blanc pendant trois quarts d'heure environ, on trouve après le refroidissement que les coquilles sont phosphorescentes; elles doivent cette propriété à une petite quantité de sulfure provenant de la réduction du sulfate par le charbon qui se forme lors de la décomposition des matières organiques. Les teintes que l'on observe sont bleues-verdâtres claires, ou bien rouge-orangé; souvent une même coquille présente d'un côté cette dernière nuance et de l'autre la nuance verdâtre.

En somme, les préparations diverses de sulfure de calcium donnent le plus souvent des nuances jaune-orangé ou vert-bleuâtre; mais on en peut produire d'autres en se plaçant dans les conditions spécifiées précédemment. Voici celles qui peuvent servir de type et qui seront étudiées plus loin avec le spectre solaire :

NUMÉROS d'ordre des préparat.	TEINTE DE LA LUMIÈRE émise par les sulfures de calcium par phosphorescence.	MODE DE PRÉPARATION.
1	Rouge orangé.	Quelques parties provenant de coquilles d'huîtres calcinées simplement.
2	Jaune.	Action du soufre sur le spath d'Islande (*voir* page 35) (1).
3	Vert.	Action du soufre sur l'arragonite (*voir* page 36).
4	Vert (lumière vive). ...	Action du soufre sur certains carbonates de chaux précipités (2).
4 bis.	Vert.	Action du persulfure de potassium sur le carbonate de chaux et sur les coquilles calcinées ; action du soufre sur le carbonate de chaux précipité du nitrate fait avec la chaux de craie et le carbonate d'ammoniaque (3).
5	Bleu indigo.	Action du persulfure de potassium sur les coquilles d'huîtres et sur la chaux dans plusieurs circonstances
6	Violet.	Action du soufre sur le carbonate de chaux préparé par l'eau de chaux et l'ac. carbonique (*voir* page 39).

(1) Pour avoir ce phosphore jaune bien lumineux, il est préférable de calciner une première fois au rouge blanc le spath d'Islande pulvérisé avec moitié de son poids de fleur de soufre pendant une demi-heure ; puis de broyer la masse et de la calciner une seconde fois avec la même quantité de soufre.

(2) Le carbonate qui donne de très-beaux effets a été préparé avec le nitrate provenant de la chaux d'arragonite fibreuse. Il y en a d'autres qui conduisent au même résultat.

(3) Les deux préparations indiquées pour le phosphore n° 4 bis ne donnent pas des masses aussi lumineuses ; la première donne de très-belles nuances vertes, la seconde une masse légèrement bleuâtre, d'une intensité beaucoup plus faible ; mais l'une et l'autre portées à 200° environ donnent temporairement une émission de lumière indigo, et se comportent, tant que cette température se maintient, comme le phosphore indiqué n° 5, et qu'il est difficile d'obtenir avec certitude.

Sulfures de strontium.

Les sulfures de strontium lumineux peuvent être obtenus, comme ceux de calcium, soit : 1° par l'action directe du soufre sur l'oxyde et les carbonates, oxalates, nitrates, acétates de strontiane, etc.; 2° par celle des sulfures; 3° par la réduction du sulfate de strontiane à l'aide du charbon. On trouve avec cette base les mêmes effets qu'avec la chaux, si ce n'est que les nuances vertes et bleues sont plus fréquentes, et les nuances jaunes et rouges très-rares; mais l'état moléculaire des matières sur lesquelles on fait réagir le soufre ou le charbon a une influence aussi grande sur l'effet produit que lorsqu'il s'agit des composés de calcium. En général, avec ces corps, il faut une moindre élévation de température pour obtenir des masses lumineuses qu'en se servant de composés à base de chaux; d'un autre côté, une durée plus grande de l'action calorifique que celle qui est nécessaire pour la préparation de la substance phosphorescente ne détruit pas la phosphorescence, ainsi que cela se voit en opérant avec la chaux. Ces motifs font que ces phosphores sont préparés avec plus de certitude que ceux dont il a été question plus haut. Il est probable que si l'on opérait avec différents carbonates et sulfates de strontiane naturel, on obtiendrait des différences du même ordre qu'avec ceux de chaux; mais la plupart des composés de strontium dont j'ai fait usage sont préparés à l'aide du sulfate de strontiane naturel.

J'ai réuni dans le tableau suivant les effets obtenus dans les différentes réactions donnant le sulfure de strontium phosphorescent. La température rouge-blanc donnée par un fourneau ordinaire de laboratoire alimenté au charbon de bois et ne dépassant par la fusion de l'or et de l'argent est suffisante, ainsi qu'une durée de vingt minutes de l'action calorifique :

	MODE DE PRÉPARATION.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE après l'action de la lumière solaire ou diffuse.
Action du soufre sur la strontiane caustique pulvérisée.	Strontiane mélangée avec moitié de son poids de soufre. Température inférieure à 500° et maintenue seulement pendant un temps suffisant pour que l'excès de soufre soit chassé.	*Jaune*, légèrement rosé.
	Id. porté à la températ. rouge-blanc pendant vingt minutes.	*Violette*, teinte très-vive.
Action du soufre sur le carbonate de strontiane. (33 pour 100 de soufre.)	Le carbonate de strontiane obtenu par l'eau de strontiane et l'acide carbonique. La masse placée dans un creuset.	Teinte *verte-jaunâtre* au centre, et *bleue claire* avec les parties touchant au creuset.
	Id. dans un large têt en couche mince.	*Bleue claire*, teinte très-belle.
	Le carbonate obtenu par le chlorure de strontium et les carbonates d'ammoniaque ou de soude (bi-carbonate ou sous-carbonate) à 100 degrés.	Teintes *verdâtres* au centre et *bleuâtres* contre les bords du creuset.
	Le carbonate obtenu par le nitrate de strontiane et le carbonate d'ammoniaque à 100 degrés.	Id.
	Le carbonate obtenu par le nitrate et les carbonates de soude (sous-carbonate ou bi-carbonate) à 100 degrés.	*Teinte verte*, lumière très-vive.
	Le carbonate obtenu par l'acétate et les carbonates de soude (sous-carbonate ou bi-carbonate) à 100 degrés.	Id.
Action du soufre sur divers composés.	Oxalate de strontiane préparé par le nitrate et l'oxal. de potasse.	Teinte bleuâtre.
	Acétate de strontiane.	*Verte-jaunâtre*.
	Nitrate de strontiane (le résidu de la réaction du soufre et du nitrate de strontiane a été calciné).	*Verte* très-brillante.
Act. du sulfure d'antim. sur la strontiane anhyd.	Le maximum d'effet est obtenu avec 4 parties de strontiane pulvérisée et 1 partie de sulfure d'antimoine.	Teinte *rouge-brique*, lumière faible.
Réduction du sulfate de strontiane par le noir de fumée. (13 pour 100.)	Cristaux de sulfate de strontiane bacillaires ou en table, placés au milieu du charbon.	*Bleue claire*.
	Réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur la strontiane. Le sulfate est lavé et desséché.	La masse est *verdâtre* au centre et légèr. *jaunâtre* près des bords du creuset.
	Sulf. de stront. obtenu par le nitrate de stront. et le sulf. de soude.	*Verte* légèrement *bleuâtre*.

On reconnaît à l'inspection de ce tableau qu'avec la strontiane anhydre la température a une influence sur la préparation, puisque au-dessous de 500 degrés la masse présente une lumière jaune, et au-dessus une teinte violette d'une grande pureté, et cela quelle que soit la durée de l'action calorifique.

Avec le soufre et le carbonate de strontiane, préparé avec l'acétate ou le nitrate et le carbonate de soude, on a une masse lumineuse verte très-remarquable et qui est le plus beau phosphore que l'on puisse obtenir avec les composés de strontium. Ce phosphore présente une particularité assez curieuse; si la durée de la préparation n'est que de vingt minutes environ et ne dépasse pas le degré indiqué plus haut, la masse a une couleur propre légèrement jaune-soufre; en même temps, comme on le verra dans le paragraphe suivant, elle est douée d'une fluorescence très-vive de même nuance; si on prolonge beaucoup la calcination, et que la température soit très-élevée, la couleur propre diminue de plus en plus, et la matière tend à devenir blanche, sans que la lumière émise par phosphorescence change de teinte; elle diminue seulement d'intensité. Souvent, pour avoir ce beau phosphore très-lumineux, il faut calciner une deuxième fois et même une troisième fois la matière après l'avoir pulvérisée, mais sans ajouter de soufre; par ce moyen on a même une plus grande homogénéité dans la teinte de la lumière émise par phosphorescence.

L'action de l'air extérieur modifie le sulfure de strontium phosphorescent au moment de sa préparation et lui donne une teinte bleue claire, comme lorsqu'on calcine des sulfates naturels avec le charbon; ainsi en plaçant certains carbonates indiqués plus haut dans un large têt, la masse offre la propriété dont il s'agit. Il se produit peut-être dans ce cas une autre combinaison que le monosulfure de strontium.

L'action des sulfures tels qu'un courant d'hydrogène sul-

furé ou de vapeur de sulfure de carbone sur la strontiane et sur le carbonate, ainsi que celle des sulfures de potassium, de cuivre, de zinc, etc., donne lieu à des masses lumineuses jaunâtres et verdâtres qui n'ont rien de particulier et n'offrent pas beaucoup de régularité; le sulfure d'antimoine donne lieu au contraire à un phosphore lumineux rouge brique, qui est dû probablement à un antimonio-sulfure obtenu dans les conditions indiquées plus haut.

Une observation assez intéressante à faire quand on étudie l'action de la lumière sur les différentes préparations de sulfures de strontium, c'est que, préparées de manière à ce qu'elles donnent leur maximum de lumière, il semble que la couleur propre de la substance phosphorescente vue par diffusion à la lumière du jour soit analogue ou rappelle, quoique à un faible degré, la lueur qu'elle émet par phosphorescence ou par vibrations propres à l'obscurité après l'action préalable de la lumière solaire ou diffuse. Quoique ce rapprochement ne puisse être fait qu'avec les composés phosphorescents du strontium, et qu'on n'observe qu'accidentellement quelques résultats analogues avec les composés du barium et du calcium, cependant il est à signaler, car il semble indiquer une disposition des molécules à produire un effet lumineux déterminé soit par diffusion, soit par phosphorescence ou vibrations propres.

En résumé, les principales préparations de sulfures de strontium servant de type sont les suivantes :

NUMÉROS d'ordre des préparat.	COULEUR de la lumière émise par le sulfure de strontium après l'insolation.	COULEUR propre de la matière vue par diffusion à la lumière diffuse.	MODE DE PRÉPARATION.
1	Rouge orangée.	Rouge brique.	Action du sulfure d'antimoine sur la strontiane anhydre.
2	Jaune légèrement rosée.	Brune.	Action du soufre sur la strontiane (au-dessous de 500 degrés, action de courte durée).
3	Verte jaune, tr.-beau phosph.	Jaune soufre.	Action du soufre sur certains carbonates de strontiane (*voir* page 47), ou bien réduction du sulfate de strontiane précipité par le noir de fumée.
4	Bleue claire.	Blanche.	Action du soufre sur le carbonate, dans un large têt (*voir* page 47).
5	Bleue claire.	Blanche.	Réduction des cristaux de sulfate de strontiane par le charbon.
6	Violette.	Légèrement violacée.	Action du soufre sur la strontiane anhydre (au-dessus de 500 degrés).

Les préparations 3 et 6 sont les plus belles.

Sulfures de barium.

Les sulfures de barium présentent dans certains cas, comme les sulfures de calcium et de strontium, des phénomènes de phosphorescence très-remarquables. Cependant, pour obtenir des masses bien lumineuses, il faut, en général, une température plus élevée et plus soutenue que pour les autres composés; tel est l'effet produit lors de la réduction du sulfate de baryte naturel par le charbon, c'est-à-dire lors de la réaction qui donne lieu au phosphore, anciennement connu sous le nom de *phosphore de Bologne;* d'un autre côté, toutes les masses obtenues ne sont pas lumineuses, comme lorsqu'il s'agit des sulfures de strontium. Les différents composés du barium proviennent en général de la réduction du sulfate de baryte naturel par le charbon, et de la décomposition du sulfure obtenu. Toutes les préparations que j'ai pu faire ne m'ont donné que des teintes variables du rouge orangé au vert, et aucune nuance bleue et violette comme avec la strontiane et la chaux. La température du fourneau alimenté au charbon de bois est suffisante, surtout pour la réaction du soufre et des carbonates, et le temps de l'action calorifique doit varier entre trente et quarante-cinq minutes pour avoir le maximum d'effet. On peut réunir dans le tableau suivant l'indication des principaux effets observés :

MODE DE PRÉPARATION.		TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE par phosphorescence.
Action du soufre sur la baryte caustique ou délitée.	Baryte pulvérisée et tamisée et 31,5 pour 100 de fleur de soufre.	Jaune.
Action du soufre sur le carbonate de baryte préparé comme il est dit ci-contre. (25 pour 100 de fleur de soufre.)	Carbonate de baryte obtenu par l'eau de baryte et l'ac. carboniq.	Jaune d'or, parties orangées contre le creuset.
	Acétate de baryte et bi-carbonate de soude à 100 degrés dans un creuset.	Jaune d'or à la partie centrale ; orangée contre le creuset (lumière vive).
	Id. dans un large têt.	Rouge orangée.
	Acétate de baryte et carbonate d'ammoniaque à 100 degrés.	Jaune orangée. Matière moins lumineuse que les deux précédentes.
	Nitrate de baryte et bicarbonate de soude à 100 degrés.	Jaune et quelques parties jaunes verdâtres.
	Chlorure de barium et bicarbonate de soude à 100 degrés.	Verte jaunâtre, lumière vive.
	Chlorure de barium et carbonate d'ammoniaque à 100 degrés.	Verte jaunâtre, plus jaunâtre que le précédent.
Action du soufre sur l'oxalate et sur l'acétate de baryte.		Jaune, lumière peu intense.
Produit de la réaction de l'azotate de baryte et de soufre, porté au rouge.		Jaune orangée, avec parties plus rougeâtres.
Le sulfure de barium cristallisé, puis porté au rouge dans un creuset.		Nuances diverses jaunes, orangées et vertes.
Id. pulvérisé de nouveau, après une seconde calcination.		Jaune d'or.
Réduction du sulfate de baryte par le charbon. [10 à 15 p. 100 de noir de fumée (1)].	Sulfate naturel soit cristallisé, soit bacillaire.	Jaune orangée et parties rouges orangées.
	Sulfate de baryte par la baryte caustique et l'acide sulfurique monohydraté ; puis lavé et desséché.	Verte jaunâtre, faible phosphorescence.
	Sulfate de baryte par le chlorure de barium et le sulfate de soude	Verte jaunâtre ; faible phosphorescence.
	Hyposulfate de baryte.	Verte jaunâtre, lumière faible.

(1) Pour obtenir le phosphore de Bologne, au lieu d'employer la méthode de préparation du sulfure de barium, appelée méthode de Margraff, j'ai préféré faire usage de celle qui consiste à mélanger du noir de fumée et du sulfate de baryte, laquelle m'a donné de meilleurs résultats.

On reconnaît encore ici l'influence de l'état moléculaire du composé métallique, mais peut-être avec moins de netteté qu'avec les composés de calcium, car les teintes de la lumière émise par phosphorescence sont moins variables. Cependant, on peut voir que le chlorure donne un carbonate qui permet d'obtenir un phosphore lumineux vert, tandis que le nitrate et l'acétate ne présentent que les nuances jaunes et orangées. Il est à noter que les chlorures de calcium et de strontium tendent à donner des teintes bleuâtres et violettes, tandis que celui de barium permet d'obtenir une couleur verte; d'un autre côté les nitrates et acétates de baryte ont donné des carbonates qui conduisent à des masses phosphorescentes de sulfures de barium jaune et orangé, tandis que les combinaisons analogues de calcium et de strontium donnent des masses phosphorescentes vertes très-lumineuses.

L'influence de l'air à une température élevée se fait également sentir sur le sulfure de barium comme sur les sulfures de strontium et de calcium, et, dans ce cas, la masse donne lieu, après l'insolation, à une émission de lumière d'une teinte orangée plus rouge que celle obtenue sans l'intervention de l'air; tel est l'effet que l'on obtient en calcinant lès matières dans un large têt.

On a fait agir sur la baryte, sur le carbonate et sur différents composés du barium, l'hydrogène sulfuré, la vapeur de sulfure de carbone et divers sulfures, et l'on n'a obtenu que des masses inégalement lumineuses jaunâtres et verdâtres et peu homogènes; je n'ai donc pas cru devoir rapporter ici les résultats des expériences.

En somme, les préparations suivantes peuvent servir de types dans l'étude de l'action de la lumière sur les sulfures de barium, et surtout les n°s 2 et 4 qui offrent une émission de lumière d'une grande vivacité dans les premiers instants qui suivent l'action lumineuse :

NUMÉROS d'ordre des prépa-rations.	COULEUR de la lumière émise par les sulfures de barium après l'insolation.	MODE DE PRÉPARATION.
1	Rouge orangée......	Parties provenant de l'action du soufre sur le carbonate de baryte obtenu par l'eau de baryte et l'acide carbonique. Quelques parties provenant de la réduction du sulfate de baryte cristallisé par le charbon.
2	Jaune d'or..........	Réaction du soufre et du carbonate de baryte obtenu par l'acétate et le bicarbonate de soude. Réduction du sulfate de baryte cristallisé par le charbon.
3	Jaune.............	Action du soufre sur la baryte.
4	Verte légèrement jaunâtre............	Action du soufre sur le carbonate de baryte obtenu par le chlorure de barium et le carbonate de soude ou d'ammoniaque.

J'ai préparé des sulfures d'aluminium, de magnésium et de métaux alcalins, sans pouvoir obtenir aucun composé phosphorescent.

Le sélénium étant l'analogue du soufre, j'ai pu, en faisant réagir directement ce métalloïde sur la strontiane, obtenir un séléniure lumineux avec une belle teinte verte analogue à celle que donne le sulfure obtenu au moyen du carbonate de la même base. Si l'on pouvait disposer d'une certaine quantité de sélénium, on obtiendrait sans doute des matières phosphorescentes analogues aux sulfures.

Les cyanures des métaux alcalino-terreux sont phosphorescents, mais à un moindre degré que les sulfures. Si l'on mélange, par exemple, à une dissolution de nitrate de chaux une solution de cyanure simple de potassium, on obtient un précipité qui, lavé et desséché, est phosphorescent par

insolation avec une teinte légèrement verdâtre. Ces composés permettent de montrer, comme les sulfures, que leur arrangement moléculaire exerce une grande influence sur les résultats observés : en effet, si l'on prépare directement du nitrate de chaux avec un poids déterminé de spath, puis avec la même quantité d'arragonite, en précipitant les deux dissolutions par du cyanure de potassium, et en faisant dessécher les précipités, celui qui est obtenu avec l'arragonite est beaucoup plus lumineux que l'autre, quoique la teinte de la lumière émise paraisse peu différente.

Lorsqu'on a préparé des sulfures phosphorescents, ils conservent la faculté d'être impressionnés par le rayonnement tant qu'ils ne sont pas altérés; mais si on les abandonne à l'air humide, ils ne tardent pas à perdre peu à peu toute leur action. Pour les conserver intacts, il suffit de les enfermer dans des tubes de verre scellés à la lampe; j'en ai qui n'ont pas perdu leur impressionnabilité depuis seize ans. Lorsque les substances préparées sortent du creuset avec une certaine compacité, comme lorsqu'il s'agit des préparations de sulfures de strontium et de barium, il y a avantage à laisser la matière concassée en fragments dans l'intérieur des tubes, et non pas à la broyer, car la cassure naturelle donne toujours une surface plus brillante que les cassures que fait naître la pulvérisation; mais dans ce dernier cas, quoique la lumière émise soit moins vive, sa teinte est la même qu'avec les fragments. On doit faire remarquer encore que les phosphores renfermés dans les tubes émettant toujours de la lumière, même quand les tubes sont vides, il est évident que c'est en vertu d'une action physique, et non pas d'une combustion lente du corps, que cet effet se produit.

D'après les détails dans lesquels je suis entré, il me paraît probable que plusieurs des différences observées dans la manière dont les substances phosphorescentes se comportent par rapport au rayonnement lumineux tiennent,

dans certains cas, à la composition chimique des matières, dans d'autres à leur état moléculaire, puisque dans les mêmes circonstances de production de ces corps et à égalité de température, suivant que l'on a fait usage d'un chlorure ou d'un nitrate, ou bien suivant l'origine primitive de la chaux, ainsi qu'on l'a dit à propos des sulfures de calcium, les effets varient; il est vrai que dans quelques cas des combinaisons différentes peuvent se produire et luisent d'une manière particulière, comme je l'ai signalé précédemment, mais dans d'autres, comme lorsqu'on opère avec les carbonates de chaux, ou lorsque l'on réduit les sulfates des métaux alcalino-terreux, je ne pense pas que cet effet ait lieu. On doit remarquer que les matières phosphorescentes formées sont presque toujours des mélanges, mais comme ce sont les sulfures des métaux dont j'ai parlé qui présentent les effets lumineux par phosphorescence au plus haut degré, et que la préparation de ces matières doit être faite par la voie sèche, on est forcé d'avoir recours à ce mode de préparation : d'un autre côté, je me suis assuré que des mélanges de corps étrangers, de matières colorantes, etc., ne changent pas la couleur de la lumière émise par un corps après l'insolation.

Quand on voit des minéraux tels que le diamant, le spath fluor, présenter des différences très-grandes dans l'intensité comme dans la couleur de la lumière émise, et cela probablement en vertu d'états moléculaires différents, on est porté à croire que les mêmes causes peuvent amener les mêmes effets quand il s'agit de substances qui, bien que d'une composition très-complexe, sont si éminemment impressionnables. Quelle est la cause de cette différence? tient-elle à la disposition des molécules, à leur distance? Il est impossible de répondre actuellement à cette question : on peut dire seulement, d'après les observations faites sur le carbonate de chaux, que la cause en vertu de laquelle les corps émettent des lumières différentes, c'est-à-dire en

vertu de laquelle les molécules peuvent vibrer différemment après l'action préalable de la lumière, paraît être autre que celle d'où dépend, dans un même corps, l'état cristallin différent.

SECONDE PARTIE.

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS PHOSPHORESCENTS.

§ I. — *Action des rayons de diverse réfrangibilité sur les substances phosphorescentes à la température ordinaire.*

L'action des rayons de diverse réfrangibilité sur les substances phosphorescentes donne lieu à des effets très-remarquables sur lesquels j'ai déjà appelé l'attention, mais qui seront mieux définis lorsque l'on aura vu comment se comportent les différentes substances dont on vient d'indiquer la préparation.

On sait, comme on l'a déjà reconnu (*voir* page 14), que les corps phosphorescents après l'action du rayonnement sont excités par les rayons les plus réfrangibles du spectre lumineux, ou par les rayons violets; dans les travaux que j'ai déjà rappelés, j'ai fait voir qu'en général la portion du rayonnement solaire qui excite la phosphorescence a une réfrangibilité plus grande que celle des rayons violets et qu'elle est en partie située au dehors du spectre visible; mais chaque matière et, pour ainsi dire, chaque préparation est impressionnable entre des limites différentes de réfrangibilité. Pour le reconnaître, il suffit de prendre un fragment d'une matière très-phosphorescente, de le promener dans l'étendue d'un spectre très-concentré produit dans une chambre noire, puis d'examiner dans chacune de ses positions l'action lumineuse qui suit celle du rayonnement.

Ce mode d'expérimentation ne donnerait pas une détermination exacte des parties où les effets de lumière se produisent; je me suis servi alors d'un procédé dont j'ai fait usage dans mes recherches antérieures et qui est principa-

lement applicable aux différents sulfures : il consiste à réduire en poudre fine les substances phosphorescentes et à faire tomber cette poudre à l'aide d'un tamis de soie sur un carton enduit d'une très-légère couche de gomme arabique. Au bout de peu de temps la matière est sèche, et l'on a une surface homogène qui est phosphorescente et qui peut servir aux expériences sur les actions du spectre; elle conserve même pendant longtemps cette propriété, car la gomme qui entoure le sulfure empêche ce dernier de s'altérer à l'air humide. Cette surface n'est pas aussi lumineuse que les substances en masse; cela tient à l'état de division des parties : mais en ayant soin d'opérer après que l'on est resté quelque temps dans l'obscurité, les effets lumineux sont suffisamment nets.

Pour agir avec un spectre lumineux, il faut que celui-ci ait une intensité suffisante pour permettre de bien apprécier les différents effets produits. On reçoit alors un faisceau de rayons solaires sur le miroir d'un héliostat, et on l'introduit dans l'intérieur de la chambre obscure par une ouverture de 1 à 2 millimètres de largeur sur 4 à 5 centimètres de hauteur; ce faisceau étant reçu sur un prisme de flint blanc par exemple, dans la position du minimum de déviation, une lentille de 40 centimètres de foyer est placée de façon à donner un petit spectre très-concentré et très-lumineux, mais présentant nettement les raies noires de Frauenhofer; on peut avoir ainsi un spectre de 5 à 6 millimètres de largeur sur 4 à 5 centimètres de longueur, depuis la raie A du rouge jusqu'à la double raie H de l'extrême violet. C'est avec un spectre de cette étendue que l'on a opéré quand les substances ne sont pas très-phosphorescentes; quand elles sont vivement impressionnables, on peut agrandir le spectre et opérer avec une image prismatique de 8 à 10 centimètres de longueur sur 1 centimètre de largeur.

Le mode d'expérimentation est très-simple : l'observa-

teur, qui s'est tenu à l'obscurité depuis un quart d'heure ou vingt minutes, ouvre ou ferme lui-même l'ouverture du volet de la chambre noire; il faut qu'il soit placé de façon à ce que, ayant tenu les yeux fermés pendant que le spectre a agi durant l'espace de quelques secondes sur une face enduite de matière phosphorescente, il examine la surface immédiatement après avoir fermé l'ouverture du volet : il voit alors quelles sont les parties qui après l'action du spectre sont devenues lumineuses. S'il veut connaître les espaces lumineux et leur position par rapport aux raies, il marque avec un crayon leurs limites, la position du maximum, etc., puis à la fin de l'expérience il trace également sur le papier la position des raies du spectre lumineux.

D'après ce que l'on a vu pages 14 et 17, il y a trois genres d'effets produits sur les surfaces ainsi enduites de matières lumineuses, et pour bien étudier ces effets il faut opérer avec des sulfures de calcium, de strontium ou de barium, lumineux verts, et préparés avec les carbonates de ces métaux, comme on l'a dit plus haut.

1°. On observe, après l'action du rayonnement, que certaines parties sont devenues lumineuses avec une nuance qui est la nuance propre émise par la substance phosphorescente; mais, ainsi qu'on le verra plus loin, les parties du spectre dans lesquelles les effets sont observés varient en général avec les substances, et ne dépassent guère la raie F du bleu en remontant vers le rouge. Ces effets, qui vont en diminuant à mesure que l'on s'éloigne du moment où l'action du rayonnement a eu lieu, et qui dure plusieurs minutes pour certaines matières et plusieurs heures au moins pour d'autres, sont les effets de phosphorescence proprement dits.

2°. Si l'on impressionne à la lumière diffuse ou solaire toute la surface et que l'on vienne à y projeter rapidement un spectre très-intense, au bout de plusieurs secondes, en fermant l'ouverture du volet et examinant la surface, on

trouve qu'elle est restée lumineuse, excepté à l'endroit frappé par le spectre, et que dans les parties les plus réfrangibles où le rayonnement excite la phosphorescence l'intensité de la lumière émise a augmenté; mais, depuis cette dernière partie jusque bien au delà du rouge et dans toute la région frappée par les rayons les moins réfrangibles, la surface est devenue complétement obscure. Cet effet, dont j'ai déjà parlé page 18, prouve que cette partie du spectre détruit la phosphorescence. Mais cette destruction, comme je l'ai montré dans un travail antérieur (1), ne se produit pas en rendant immédiatement obscure la matière phosphorescente, et si l'on fait usage de substances éminemment lumineuses, que l'on opère rapidement et que le spectre n'agisse que pendant une fraction de seconde ou une seconde même, toute la partie frappée par le spectre depuis l'extrême rouge jusqu'au delà du violet paraît lumineuse; ce n'est donc qu'en prolongeant l'action du spectre pendant plusieurs secondes que la partie la moins réfrangible est devenue obscure. Ce fait n'a pu être observé avec les matières faiblement phosphorescentes, mais l'analogie d'effets porte à croire que l'action a lieu également sur ces corps aussi bien que sur les phosphores très-impressionnables.

Ces résultats prouvent que les rayons qui détruisent la phosphorescence agissent à la manière de la chaleur, et font rendre aux corps lumineux, pendant un espace de temps de courte durée, toute la somme de lumière qu'ils auraient émise plus lentement dans l'obscurité.

3°. Un troisième genre d'effets a lieu lors de l'action du spectre sur les matières phosphorescentes, et principalement sur les sulfures de strontium, de barium et de calcium. Je l'ai observé il y a plus de quinze ans, et voici comment il se trouve rapporté dans l'un des premiers Mé-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, page 344.

moires faits sur ce sujet : « Un fait que j'ai souvent observé dans le cours de ces expériences, c'est que, lorsque le spectre solaire frappe une substance telle que le sulfure de calcium phosphorescent, pendant son action, le papier sur lequel est déposée cette substance paraît lumineux, non-seulement de A en H, mais encore jusqu'en P, de sorte qu'on peut voir toutes les raies du spectre de A en P dessinées par projection (1). »

J'ai attribué ce phénomène à un effet de phosphorescence à l'époque où je l'observai ; depuis il a été nommé effet de fluorescence et rapporté par M. Stockes à un changement dans la vitesse de vibration des rayons lumineux très-réfrangibles après que ces derniers ont frappé la surface des corps (2). Ce physicien a observé ces effets dans des corps qui ne sont pas doués de phosphorescence, et parmi lesquels on peut citer, comme on le sait, le bisulfate de quinine, le verre d'urane, une dissolution alcoolique de chlorophylle, etc. Nous verrons dans le paragraphe suivant, que l'explication que j'en ai donnée est la plus probable, et que les matières qui présentent ces effets ne sont que des substances phosphorescentes dans lesquelles les phénomènes lumineux sont exaltés dans les premiers instants qui suivent l'action de la lumière ou bien à l'instant où celle-ci agit.

Un fait qui vient à l'appui de cette explication, c'est qu'avec les différentes matières phosphorescentes, la fluorescence produite est toujours de même nuance que la phosphorescence.

Les expériences de M. Stockes ont montré que la fluorescence par l'action de rayons de diverse réfrangibilité donne toujours lieu à une émission de lumière de moindre réfrangibilité, ou d'une plus grande longueur d'ondulation.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 320 (1843).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVIII, page 491.

Mais c'est ce qui résulte également des effets de phosphorescence ordinaire, sauf lorsque l'on observe les actions des rayons les moins réfrangibles; en effet, dans les rayons rouges par exemple, on observe une émission de lumière de la nuance de celle qui est donnée par la matière lumineuse, verte ou bleue, et par conséquent d'une réfrangibilité plus grande. D'un autre côté, lors de l'action du spectre sur le sulfure de calcium qui luit avec une teinte bleue-violacée, la phosphorescence donne une lumière de même nuance que la partie active du spectre, et la matière offre l'exemple remarquable d'une substance impressionnable dont les vibrations sont pour ainsi dire à l'unisson des vibrations qui l'influencent.

En général une substance phosphorescente émet de la lumière d'une seule teinte, quelle que soit la réfrangibilité des rayons actifs et la couleur de la lumière émise, et, sauf quelques exceptions, ne correspond pas à celle de ces derniers (*voir* page 14); cependant j'ai trouvé trois préparations qui font exception à cette règle, et qui offrent deux teintes différentes suivant la partie du spectre qui les impressionne :

1°. Le sulfure de barium, obtenu lors de la réduction du sulfate de baryte par le noir de fumée (page 54) et phosphorescent jaune orangé, est lumineux jaune par l'action des rayons situés depuis H jusqu'en P; mais lorsque cette même substance est influencée par les rayons violets et bleus indigo de F en H, la teinte émise par la même matière est plus rougeâtre.

2°. Le sulfure de calcium lumineux rouge orangé, provenant de la calcination des coquilles d'huîtres, et qui donne une lumière rouge lorsqu'il est impressionné depuis le bleu F jusque bien au delà du violet en O, présente une trace de nuance verte quand la partie active du spectre est prise entre O et P. Avec ce corps, on aurait pu attribuer l'effet produit à un mélange de deux sulfures phosphores-

cents, mais les teintes présentées par la substance précédente et par celle qui suit ne peuvent être attribuées à une action de ce genre.

3°. La matière obtenue dans la réaction du sulfure de potassium sur les coquilles d'huîtres calcinées et sur la chaux dans certaines circonstances (*voir* page 45), est lumineux violet indigo dans la partie du spectre qui présente la même teinte; mais au delà du violet la couleur émise est bleue. J'insiste sur ce fait remarquable signalé plus haut, car la substance dont il s'agit est le seul corps jusqu'ici dont les vibrations soient à l'unisson de celles des parties actives de la lumière, puisqu'en général les vibrations des corps phosphorescents sont moins rapides ou ont une longueur d'onde plus grande que celle des rayons actifs.

Actuellement, examinons quels sont les effets obtenus quand on opère successivement avec les différentes préparations de sulfures décrites dans le paragraphe précédent et prises comme types. Le mode d'expérimentation a été indiqué plus haut, et on n'y reviendra pas, seulement les effets des rayons agissant pour détruire la phosphorescence n'ont été étudiés qu'avec les matières les plus lumineuses, et l'on a admis la même limite extrême du côté du rouge pour tous les composés. Cela n'est peut-être pas rigoureusement exact; mais puisque les trois sulfures de strontium, de barium et de calcium les plus lumineux ont présenté cet effet, il est permis de supposer qu'il a également lieu dans la plupart des cas. Si l'on veut reconnaître nettement cette action des rayons que l'on pourrait nommer rayons négatifs, il suffit, après l'action du spectre, d'élever la température du carton ou de la surface enduite de matière phosphorescente, et la partie sur laquelle la destruction de la phosphorescence a eu lieu reste obscure, alors que tout autour la surface devient lumineuse par la chaleur.

La *Pl. I* annexée à ce travail donne la limite des effets de production et de destruction de phosphorescence sur les

sulfures étudiés dans ce Mémoire ; mais il y a un point sur lequel on doit encore appeler l'attention avant de donner la description des effets produits : on a supposé qu'à la limite de l'action phosphorogénique les rayons qui agissent pour détruire la lumière avaient leur limite extrême comme plus grande réfrangibilité ; mais si cela peut avoir lieu dans quelques cas, le contraire peut se présenter, et c'est ce qui se manifeste, comme l'indique la *fig.* 4, relativement au sulfure de barium lumineux vert. Avec cette matière on trouve qu'en opérant de manière à produire la phosphorescence, les rayons actifs s'étendent presque jusqu'en F ; mais si l'on impressionne toute la surface et qu'on cherche quelle est l'action destructive exercée par les rayons les moins réfrangibles, on observe que la partie obscure s'étend depuis le rouge, et même au delà, jusqu'en F vers le bleu indigo ou près de la raie G. Ainsi, suivant la manière d'opérer, la même partie du spectre FG produit ou détruit la phosphorescence, et les limites de ces deux genres d'actions ne sont pas les mêmes et empiètent l'une sur l'autre. La partie FG du spectre fait donc fonction de modérateur ; elle rend lumineuse la substance qui ne l'est pas, mais celle-ci ne peut dépasser un certain degré au delà duquel les rayons agissent pour diminuer la lumière émise. D'autres sulfures ont également présenté cet effet ; mais pour observer il est nécessaire de se servir de matières très-lumineuses, sans cela le phénomène est assez difficile à distinguer.

Dans les figures, j'ai pris comme limites celles des rayons qui excitent la phosphorescence, et j'ai supposé que les rayons qui la détruisent commençaient dans les parties qui sont immédiatement voisines ; mais, ainsi qu'on vient de le voir, une action inverse peut avoir lieu également dans quelques-unes des mêmes parties du spectre, et empiéter sur la région où la phosphorescence est excitée.

Les six premières figures se rapportent aux expériences faites avec les six principaux types de sulfure de strontium

phosphorescents et cités page 50; avec toutes ces préparations, sauf les nos 2 et 3, les effets de phosphorescence sont produits par les rayons situés au delà du violet, et le maximum d'action se trouve entre les raies N et O. La préparation n° 2 faite avec la strontiane caustique et le soufre chauffés au-dessous de 500 degrés et lumineuse jaune, donne une action assez vive en M et P, mais qui se prolonge en s'affaiblissant beaucoup jusque vers F.

Avec la préparation n° 3, obtenue par la réaction du soufre sur certains carbonates de strontiane et qui est la plus lumineuse des sulfures de strontium, il y a deux maxima d'action : le premier vers G, l'autre entre O et N; on obtient donc deux taches lumineuses, l'une comprise entre F et H, l'autre depuis I jusqu'au delà de P, l'intervalle HI restant obscur. Mais cette préparation met en évidence un fait assez curieux relatif à la fluorescence ou phosphorescence ne durant que pendant un temps très-court : lorsque cette préparation est faite de façon à ce que sa couleur propre vue par diffusion à la lumière du jour soit jaune soufre (page 48), elle donne une belle phosphorescence verte, mais en outre elle produit une très-belle fluorescence de même nuance entre G et P, et même entre H et I dans une région où la phosphorescence après l'insolation n'est pas appréciable. Si cette même substance est calcinée davantage, elle prend de plus en plus de la compacité, elle perd sa teinte propre vue par diffusion, et quoique restant impressionnable entre les mêmes limites, donnant lieu à deux maxima d'action, et présentant la même nuance verte par phosphorescence, elle devient de moins en moins fluorescente entre H et I, et même peut presque cesser de présenter cet effet. Ce résultat montre que l'arrangement moléculaire qui influe sur l'effet de fluorescence ou phosphorescence presque immédiate et qui donne lieu à la couleur de la matière vue par diffusion, est indépendant de celui qui produit le phénomène de phosphorescence proprement

dite. Cet effet est à signaler, et on verra plus loin qu'on l'observe également avec d'autres substances; il prouve que l'action de rayons solaires de diverse réfrangibilité peut exciter des vibrations de même vitesse dans un corps phosphorescent, les unes se conservant pendant un temps assez long, les autres pendant un temps beaucoup plus court.

La préparation n° 1, obtenue, comme on l'a dit, avec le sulfure d'antimoine, donne une très-belle fluorescence jaune-orangé de G en I; quand le spectre tombe sur la surface enduite de cette matière, on voit la teinte du violet du spectre lumineux passer au rouge.

La préparation n° 2 donne également de G en I une fluorescence de même nuance que la phosphorescence, et la couleur du violet du spectre tourne également au rouge.

Le n° 4, obtenu au moyen du soufre et du carbonate de strontiane dans certaines conditions, présente un faible effet de fluorescence de même teinte bleuâtre que la phosphorescence; de plus une traînée de lumière se prolonge assez loin au delà de P.

Le n° 5, qui est obtenu par la réduction des cristaux de sulfate de strontiane par le charbon, et qui donne la même phosphorescence bleuâtre, présente à peine de faibles traces de fluorescence; il en est de même du n° 6.

On voit donc qu'en général ces composés présentent des effets de fluorescence plus ou moins forts, indépendants de la phosphorescence, mais de même teinte que cette dernière.

Les lettres *a*, *b*, *c*, *d* sur les figures indiquent les limites des parties où la phosphorescence est produite. Les flèches marquent la position du maximum d'action, et les traits en face des lettres *a*, *b*, *c*, *d*, les parties où l'action lumineuse commence à décroître rapidement. On voit, d'après ces limites, que c'est à peu près dans les mêmes parties du spectre que la phosphorescence est généralement excitée; si

ce n'est lorsqu'on observe deux maxima d'action. Mais il arrive ici, comme avec le sulfure de calcium, que le deuxième maximum ou le plus réfrangible est situé dans la partie *cd* du spectre qui influence même les composés de strontium faiblement lumineux, et représente, pour ainsi dire, la partie la plus stable de la portion excitatrice du spectre; le premier maximum, placé dans la partie excitatrice *ab*, ne s'est présenté accidentellement qu'avec le phosphore lumineux vert.

Quant aux parties du rayonnement où la destruction de la phosphorescence a lieu, elles sont comprises en général dans la partie visible du spectre et même au delà; la partie où l'action est la plus énergique et où la tache noire sur les surfaces lumineuses commence à paraître, est placée entre les lignes A et D, dans l'orangé. On a dit plus haut qu'on avait supposé la même étendue du côté le moins réfrangible à cette partie agissant pour détruire la phosphorescence sur les différents sulfures.

Dans la *Pl. I*, à la suite des figures précédentes, se trouve l'indication des effets obtenus avec le séléniure de strontium. L'action excitatrice s'étend entre G et M, avec le maximum d'action vers H; cette matière est donc influencée entre des limites différentes de réfrangibilité que les sulfures de la même base.

Les quatre figures qui suivent les précédentes, expriment les effets observés quand le spectre solaire agit sur des surfaces enduites de sulfure de barium phosphorescent. Ainsi que cela a lieu avec le sulfure de strontium, les n°s 1, 2, 3, 4 correspondent aux numéros des préparations citées page 54.

Quand on examine l'ensemble de ces figures, on est tout de suite conduit à cette remarque, que ces diverses préparations n'offrent toutes qu'un seul maximum d'action bien manifeste pour les rayons qui excitent la phosphorescence, maximum qui est situé entre les raies M et I, à la place indiquée par les petites flèches.

La trace lumineuse qui résulte de l'action des rayons actifs s'étend en général depuis F jusque bien au delà de P. Avec la préparation n° 1, lumineuse rouge-orangé, il y a diminution de lumière de P en O, mais sans limite tranchée comme lorsqu'il s'agit des sulfures de strontium et de calcium pour lesquels les parties actives du spectre sont nettement séparées par des bandes obscures. Entre H et G il y a seulement indice d'une diminution du même genre.

Avec le n° 2 phosphorescent jaune d'or, la trace lumineuse due à l'action du rayonnement s'étend également depuis F jusque bien au delà de P; mais, avec le sulfure provenant de la réduction du sulfate de baryte naturel, la teinte de la lumière émise n'est pas la même de F en H ou de H en P. De F en H, elle tourne au rouge, et de H en P elle reste jaune. Quand la matière a été obtenue par le carbonate provenant de l'acétate de baryte traité par le carbonate de soude, entre O et P la lumière diminue d'intensité comme avec la préparation n° 1; mais à côté de H, entre H et G il y a encore un indice bien net d'une diminution d'effet, sans que la partie rendue lumineuse sur la surface enduite de matière phosphorescente cesse d'être continue.

La préparation n° 3, obtenue par l'action du soufre sur la baryte caustique, donne un maximum d'action à la même place entre M et I que les préparations précédentes; l'étendue de la partie lumineuse ne remonte pas au delà de G, peut-être en raison de la faible impressionnabilité de la matière; mais elle se prolonge au delà de P, comme avec les autres préparations.

Le n° 4, obtenu par la réaction du soufre sur le carbonate de baryte et qui est lumineux vert-jaunâtre, est, comme on l'a dit, le composé de barium qui par phosphorescence donne la lumière la plus vive. L'action excitatrice s'étend jusque près de F et va bien au delà de P. Le maximum d'action a lieu également entre les raies I et M; mais entre O

et P, il semble que la surface phosphorescente soit un peu moins lumineuse que de chaque côté, en sorte qu'il y a une apparence de minimum d'action; entre H et G, à peine s'il y a trace d'une diminution d'effet du même genre. Mais avec cette matière si lumineuse, il est facile d'observer les effets des rayons qui excitent la phosphorescence et de ceux qui la détruisent; on trouve alors que les limites des deux actions ne sont pas représentées par une seule et même ligne, mais qu'elles empiètent l'une sur l'autre entre *a* et *f* comme il a été dit plus haut.

On a supposé, du reste, qu'avec ces différentes matières, la limite inférieure des rayons excitateurs, comme réfrangibilité, était la même qu'avec les autres sulfures, quoique cela ne soit pas démontré; mais la difficulté d'opérer avec toutes les matières et les résultats concordants obtenus avec les préparations les plus lumineuses ont conduit à supposer que si les effets étaient aussi intenses, l'espace dans lequel on observerait ces effets aurait la même étendue.

Ces différentes préparations du sulfure de barium, et surtout les deux premières, offrent d'une manière très-remarquable les effets de fluorescence; la lumière émise comme avec toutes les autres substances est de même teinte que celle qui est produite lors de la phosphorescence. De G en H, la teinte des couleurs prismatiques change même et tourne au rouge; au delà, la couleur de la lumière émise est la même que celle de la phosphorescence. Ce sont, du reste, ces sulfures de barium et quelques préparations de strontium qui présentent le plus énergiquement le phénomène de fluorescence ou phosphorescence à très-courte durée. Le sulfure de calcium, comme on va le voir, peut présenter également des effets du même genre, mais d'une manière moins marquée.

On n'a pas représenté sur la planche l'effet produit avec le sulfure de barium obtenu par la réaction du persulfure de potassium sur la baryte et sur d'autres préparations; en

général l'action s'étend jusqu'en F et va bien au delà de P. Quoique les limites des parties actives du spectre soient un peu différentes que sur les substances précédentes, les différences sont de l'ordre de grandeur de celles que l'on observe avec celles-ci ; d'un autre côté, les effets de fluorescence ont été peu marqués.

Les figures qui viennent après celles-ci sont relatives à l'action exercée par le spectre solaire sur les principales préparations de sulfure de calcium qui sont mentionnées page 45. Il y a plus de différences entre les effets obtenus qu'en faisant usage des sulfures précédents, et l'action dans la partie lumineuse ne paraît pas dépasser G, si ce n'est avec les préparations n°s 1 et 5. Trois des préparations offrent une seule trace lumineuse : ce sont les préparations 1, 2, 6, lumineuses rouges, jaunes et violettes ; les trois autres qui brillent avec les teintes verte, verte-bleuâtre et indigo, offrent deux traces lumineuses et dès lors deux maxima d'action.

La préparation n° 1, lumineuse rouge-orangé, a son maximum d'action entre G et H et est impressionnée entre F et P. C'est la matière phosphorescente qui est impressionnable le plus près des rayons les moins réfrangibles. Ainsi qu'on l'a dit, page 62, la teinte lumineuse présente une trace de vert, entre O et P, peut-être en raison d'un mélange de sulfure phosphorescent vert dont le maximum de phosphorescence se trouve dans cette partie du spectre.

La préparation n° 2, lumineuse jaune, obtenue à l'aide du spath d'Islande et du soufre, est impressionnable assez vivement depuis N jusqu'au delà de P ; de N jusque vers G, il y a indice d'une action lumineuse très-faible ; ainsi, sauf cette dernière action, les rayons fortement excitateurs pour cette matière sont situés en dehors du violet du spectre avec le maximum d'action entre O et P.

La préparation n° 3, obtenue lors de la réaction du soufre sur l'arragonite de Vertaison, offre deux traces lumineuses

ab, *cd*, la première comprise entre G et H et s'arrêtant brusquement près de G et avant H, et la seconde allant de N au delà de P et se terminant moins brusquement; cette dernière a son maximum d'action comme la précédente préparation entre O et P. Entre H et M, il n'y a aucun effet produit. La deuxième tache lumineuse *cd*, produite par l'action du spectre, est beaucoup plus vive et plus étendue que la première.

La préparation n° 4, obtenue par la réaction du carbonate de chaux et du soufre dans certaines conditions, et lumineuse verte légèrement bleuâtre, offre des effets du même genre : il y a deux espaces lumineux sur la surface impressionnable; le premier *ab* a les mêmes limites G et H que la préparation précédente, en se rapprochant un peu plus de H; la seconde *cd* est plus étendue qu'avec le sulfure n° 3 et va jusqu'en M; mais le maximum d'action est à la même place que précédemment, entre O et P.

La préparation n° 5, qui est phosphorescente couleur bleu-indigo, et qui est obtenue lors de la réaction du persulfure de potassium sur la chaux dans certaines conditions, présente des effets très-remarquables lors de l'action du spectre. On observe d'abord deux espaces lumineux, et par conséquent deux maxima d'action : le premier, *ab*, est plus étendu que le premier espace lumineux correspondant aux autres sulfures, et commence à peu de distance de F pour se terminer au delà de H, quoique très-près de cette ligne; au contraire avec la préparation n° 4, le premier espace lumineux est moins étendu que le deuxième, et l'action la plus vive a toujours lieu néanmoins entre G et H. Mais l'effet le plus curieux que présente cette matière, c'est, ainsi qu'on l'a dit plus haut, que la partie *ab* est lumineuse violet-indigo par phosphorescence et absolument de même teinte que la partie du spectre qui l'impressionne, tandis que la portion *cd* est bleuâtre. Ainsi ce sulfure jouit de la propriété de présenter deux teintes par phosphorescence

après l'action de la lumière, et cela suivant la réfrangibilité des rayons actifs.

En opérant avec un petit fragment de ce sulfure phosphorescent, au lieu d'agir avec un carton enduit uniformément de matière, on arrive à la même conclusion, et même l'expérience est plus frappante : en plaçant ce fragment dans la partie GH du spectre, il devient lumineux violet-indigo ; en le faisant pénétrer dans la partie OP, il ne tarde pas à devenir bleu. En opérant même avec deux fragments dont l'un est placé en GH, l'autre en OP, la différence des teintes qu'ils manifestent est bien sensible ; en alternant alors les deux fragments, celui qui était violet devient bleu, et l'autre devient violet.

Quant à la sixième préparation phosphorescente violette, elle ne donne lieu qu'à un seul espace lumineux allant de M au delà de P avec le maximum toujours entre O et P ; mais on observe une traînée lumineuse au delà de P et se prolongeant dans la partie la moins réfrangible depuis M jusque vers G. Les préparations 1 et 2 ont présenté un effet du même genre.

Si l'on opérait avec le sulfure de calcium provenant d'autres réactions et obtenu, ainsi qu'on l'a dit pages 40 et suivantes, on verrait que l'étendue des parties actives du spectre peut varier, mais qu'en général elles présentent deux parties actives et deux maxima d'intensité ; souvent la partie active la moins réfrangible est plus faible et peut même manquer ; mais la deuxième partie active ou la plus réfrangible est ordinairement comprise entre M et P et va au delà de P. Ainsi pour le sulfure de calcium, comme pour le sulfure de strontium, la partie la plus réfrangible du spectre représente la région la plus stable de la portion du rayonnement qui excite la phosphorescence, et le maximum d'intensité est situé dans le spectre entre O et P ; cette partie active est la même pour les préparations 2, 3, 4 et 5, et se trouve plus éloignée du violet que celle où se

manifeste l'action exercée sur le sulfure de strontium.

Les préparations de sulfure de calcium ne présentent pas des effets de fluorescence aussi marqués que celles faites avec les sulfures de strontium et de barium. La préparation n° 1, lumineuse rouge-orangé, ne m'a pas paru produire d'effet bien net. Les préparations analogues à celles du n° 4 ont donné quelquefois des effets de fluorescence, mais probablement quand le sulfure n'a pas été calciné trop vivement. J'ai observé que les préparations lumineuses violettes et verdâtres, obtenues lors de l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures sur la chaux, donnent un effet plus marqué de fluorescence que les autres préparations. Je citerai notamment l'antimonio-sulfure de chaux, *voir* page 40, qui au delà de H, entre H et I, donne une fluorescence verte-jaunâtre dans une partie du spectre où l'action excitatrice de la phosphorescence persistante est très-faible.

On peut expliquer, par l'étendue des parties actives du spectre, un fait observé antérieurement : c'est que le phosphore de Bologne est plus lumineux sous l'action de la lumière du soir que le phosphore de Canton, tandis que ce dernier est plus brillant quand la lumière solaire directe l'a frappé. En effet, le phosphore de Canton (*Pl. I, fig.* 2, du sulfure de calcium) est impressionnable dans les rayons ultra-violets *cd* qui manquent en partie dans la lumière diffusée le soir; d'un autre côté, la partie FH du spectre qui influence le sulfure de barium n° 2 (phosphore de Bologne) se trouve dans la lumière diffuse : il en résulte que celle-ci excite proportionnellement plus le second phosphore que le premier.

Dans ces recherches, on s'est servi de prismes de flint blanc, parce que le spectre était obtenu avec grande pureté avec toutes ses raies. En employant un prisme de spath fluor ou de quartz, la partie la plus réfrangible est proportionnellement plus étendue ; mais la difficulté d'obtenir au moyen de lentilles faites avec ces matières des spectres

dont les lignes noires fussent bien nettes, m'a fait préférer l'emploi du flint blanc. Du reste, il n'y avait aucun intérêt à se servir d'un autre prisme, les limites d'action étant bien déterminées de cette manière.

Ces résultats montrent que chaque sulfure, et même chaque préparation de sulfure, se comporte différemment par rapport au rayonnement solaire, ou est sensible entre des limites différentes de réfrangibilité et avec des effets différents; ils sont relatifs aux effets qui se manifestent à la température ordinaire. Lorsque la température du corps est différente, les effets du spectre peuvent varier, ainsi qu'on le verra dans le § IV de cette seconde partie. En prenant d'autres matières, il en est encore de même : ainsi j'ai vu qu'avec un fragment de potasse caustique, un très-petit spectre d'une grande vivacité donnait entre le bleu et le violet, et même au delà, une impression de peu de durée, tandis que le maximum d'action phosphorescente paraissait être entre G et H; le papier sec présente des effets du même genre.

On voit qu'il y a autant d'effets divers et de limites différentes que de substances impressionnables; mais quant aux trois genres d'effets produits, 1° phosphorescence persistante pendant un temps plus ou moins long, 2° extinction de la phosphorescence, 3° dans quelques cas phosphorescence de très-courte durée ou fluorescence, ils se manifestent nettement avec les substances bien lumineuses; il est à présumer que les trois genres d'effets peuvent avoir lieu également à un plus faible degré avec les matières beaucoup moins impressionnables.

§ II. — *Durée des effets de phosphorescence à la température ordinaire. — Phosphoroscope. — Explication des phénomènes de fluorescence.*

On a vu, en parlant des différentes matières phosphorescentes, que le temps pendant lequel ces matières émettaient

de la lumière dans l'obscurité était très-variable, et dépendait de la sensibilité des matières et de leur température. La plupart des minéraux et des substances salines lumineuses ne jouissent pas de la faculté de luire pendant plus de quelques secondes, ou, au maximum, de quelques minutes après l'action solaire à la température ordinaire; et encore faut-il que l'observateur soit resté dans l'obscurité pendant quinze à vingt minutes avant d'étudier les substances impressionnables, afin que sa rétine soit plus apte à saisir les moindres traces de lumière.

Il n'y a aucun rapport entre la durée de l'effet lumineux et l'intensité de la lumière émise à chaque instant : ainsi certains minéraux, comme l'arragonite, donnent une émission de lumière verdâtre assez vive, mais qui ne dépasse guère quinze à vingt secondes; la chlorophane et certains diamants au contraire, qui après l'insolation sont moins lumineux que cette substance, offrent une durée qui est telle, qu'après une heure ils émettent encore de la lumière. Du reste les expériences dont on va indiquer les résultats, ainsi que celles qui seront faites avec le phosphoroscope, conduisent à la même conclusion.

On a choisi parmi les sulfures phosphorescents ceux qui présentaient les teintes les plus vives et l'intensité lumineuse la plus grande après l'action du rayonnement; on les a impressionnés en les exposant à la lumière solaire pendant une ou deux secondes, puis on les a rentrés dans l'intérieur d'une chambre parfaitement obscure, afin de suivre le décroissement de leur intensité lumineuse. En outre, ces matières ont été placées dans une boîte dont on n'ôtait le couvercle qu'au moment de l'observation, afin de les soustraire le plus possible à l'influence de la lumière extérieure qui aurait pénétré dans la chambre noire. On a suivi d'abord ces phosphores pendant une heure, puis ensuite on est revenu dans la chambre noire vingt minutes avant chaque observation, afin que les yeux fussent plus

impressionnables aux faibles rayons émanés des matières phosphorescentes. Dans le tableau suivant on a placé dans chaque colonne l'ordre de classement par intensité lumineuse des différentes matières phosphorescentes renfermées dans des tubes de verre, et autant que l'on a pu en juger à la simple vue par la comparaison des effets produits dans les différents tubes. Le n° 1 signifie que la substance à laquelle il correspond est la plus lumineuse à l'instant de chaque observation ; quand il y a deux numéros semblables, cela indique que les deux matières sont également lumineuses :

SUBSTANCES PHOSPHORESCENTES.	COULEUR de la lumière émise immédiatement après l'action solaire.	ORDRE DES SUBSTANCES D'APRÈS LES INTENSITÉS LUMINEUSES ET APRÈS LES TEMPS SUIVANTS, POSTÉRIEUREMENT A L'INSOLATION.										
		Immédiatement après l'action solaire	minutes 3	minutes 10	minutes 20	heure 1	heures 2	heures 3	heures 5	heures 7	heures 20	heures 30
Sulfure de calcium vert par le carbonate de chaux (préparation nº 4, page 45).......	Vert bleuâtre.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sulfure de strontium (préparation nº 3, page 50)......	Vert.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sulfure de barium vert (préparation nº 4, page 54).......	Vert jaunâtre.	1	2	2	2	2	2	2	2	2	aucun effet.	"
Sulfure de barium (préparation nº 2, page 54)............	Jaune orangé.	3	3	3	tr.-faibl.	à peine visible.	"	"	"	"	"	"
Sulfure de strontium (par la strontiane et le soufre au-dessus de 500 degrés)......	Violet indigo.	4	4	3	3	3	à peine visible.	"	"	"	"	"
Sulfure de strontium (par la strontiane et le soufre au-dessous de 500 degrés).....	Jaune.	4	4	3	3	3	3	3	2	2	2	à peine visible.
Sulfure de calcium (préparation nº 1, page 45).........	Rouge orangé.	5	3	3	tr.-faibl.	à peine visible	"	"	"	"	"	"
Sulfure de calcium (préparation nº 6, page 45)........	Violet.	5	lumière très-faible.	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Après dix minutes d'action, les différences de teinte des divers phosphores, qui sont si brillants immédiatement après l'action solaire, sont difficiles à distinguer; après vingt minutes elles sont impossibles à saisir.

Ces résultats mettent en évidence plusieurs faits curieux: on reconnaît que trois des sulfures sont encore visibles après trente heures dans l'obscurité, ce qui dénote une émission très-lente de lumière; mais le sulfure de strontium jaune qui, immédiatement après l'action solaire, était peu phosphorescent et ne se trouvait qu'au quatrième rang, a conservé après trente heures une action sensible, tandis que le sulfure de barium jaune était éteint après une heure, et le sulfure vert de la même base, qui luit si vivement dans les premiers instants, n'offrait plus aucune action après vingt heures. Quant au sulfure de calcium rouge, il n'offrait plus aucune phosphorescence après une heure, et le phosphore violet, quoique lumineux, à peu près de même intensité que le sulfure jaune de strontium, ne luisait plus après dix minutes, tandis que ce dernier était encore lumineux après trente heures.

On voit que l'intensité primitive de la phosphorescence n'est pas en rapport avec la durée de l'émission lumineuse, et que des corps qui sont peu phosphorescents peuvent continuer à luire pendant longtemps. Ces corps, qui sont dans le même cas que la chlorophane et le diamant, ont une grande capacité pour la phosphorescence, si l'on peut s'exprimer ainsi, c'est-à-dire une élasticité plus grande par rapport aux vibrations lumineuses.

Les résultats précédents ont été obtenus à la température de 16 degrés. Il faut avoir soin, pendant l'expérience, de laisser les corps à la même température, car en les échauffant, après avoir été insolés, ils deviennent très-lumineux mais cessent rapidement de luire; en effet, ils ne sont capables que d'émettre des rayons correspondant à une certaine somme de vibrations lumineuses qui est la même pour un même corps.

Phosphoroscope. — J'ai pensé que si l'on pouvait examiner les corps très-peu d'instants après l'action lumineuse, on trouverait que sur un certain nombre d'entre eux cette action ne cesse pas aussitôt qu'ils ne sont plus soumis à l'influence de la lumière ; c'est à quoi je suis parvenu en faisant usage d'un appareil que l'on peut appeler *phosphoroscope* et dans lequel les corps sont vus par l'observateur après l'action de la lumière, de façon que le temps qui sépare le moment de l'observation de celui de l'action lumineuse soit rendu aussi court que l'on voudra et puisse être mesuré.

Qu'on imagine en effet, au milieu d'une chambre noire, un disque placé verticalement et mobile autour d'un axe passant par son centre et perpendiculaire à sa surface ; si vers la circonférence de ce disque est pratiquée une ouverture et qu'on projette sur sa surface un faisceau de rayons lumineux, ce faisceau ne pénétrera de l'autre côté du disque que lorsque le mouvement de rotation aura amené l'ouverture du disque dans la direction du faisceau lumineux ; alors des corps placés au delà du disque ne recevront la lumière qu'à chaque passage de l'ouverture du disque dans la direction du faisceau lumineux. Supposons actuellement qu'un observateur (placé également en avant de l'appareil, mais à l'autre extrémité du diamètre du disque que celui qui est frappé par la lumière) ne puisse voir les corps qu'au travers de la même ouverture, il est évident qu'il ne pourra recevoir une sensation lumineuse que lorsque le disque aura tourné d'une demi-circonférence ; de cette manière le faisceau lumineux incident ne pourra jamais impressionner l'observateur, et celui-ci ne recevra que de la lumière émise directement par le corps impressionnable en vertu d'une action propre et après l'influence lumineuse. D'un autre côté, le temps qui séparera celui où la lumière cesse d'agir de celui où l'observateur voit le corps impressionnable, sera le temps de la durée d'une demi-révolution du disque. Si ce disque porte plusieurs ouver-

tures et qu'il exécute deux à trois cents tours par seconde, on voit qu'on pourra estimer l'effet produit sur les corps à moins de $\frac{1}{1000}$ de seconde après l'action lumineuse.

Le premier appareil que j'ai fait construire sur ce principe est représenté *fig.* 1, 2 et 3, *Pl. II :* il porte son disque *ab* horizontalement, de façon à ce qu'il soit mi-partie en dehors du volet de la chambre noire VV et mi-partie en dedans; ce disque passe entre deux disques fixes formant le couvercle d'une boîte AB, *fig.* 1, 2 et 3, placée également moitié dans la chambre noire, moitié en dehors, lequel couvercle est percé de deux ouvertures *d*, *d'*, *fig.* 3, dont l'une en dehors, *d'*, permet à la lumière de pénétrer dans la boîte, et l'autre *d*, en dedans, permet à l'observateur qui est dans la chambre noire de voir dans l'intérieur de cette boîte. La lumière directe du soleil ou la lumière diffuse L, *fig.* 2, peuvent alors impressionner les corps tels que *m*, placés dans la boîte; pour cela une pièce mobile C permet à une plaque, glissant dans des coulisses, de pénétrer dans la boîte, et sert à placer les différents corps que l'on étudie.

Le disque mobile *ab* reçoit un mouvement de rotation autour d'un axe vertical passant par son centre; on atteint ce but en se servant d'un système d'engrenage S, *fig.* 1 et 2, et d'une roue d'angle mue au moyen d'une chaîne à la Vaucanson par une roue R, *fig.* 1, à l'aide d'une manivelle M. Une tige de cuivre D portant une poulie permet de tendre la chaîne à la Vaucanson. Pour donner une idée de la grandeur de l'appareil, je dirai que le disque *ab* a 15 centimètres de diamètre; ce disque, *fig.* 3, est percé de trois ouvertures 1, 2, 3, limitées par des rayons du cercle, placés symétriquement et à une distance angulaire de 30 degrés. Les deux ouvertures *d* et *d'* du couvercle fixe sont également limitées par des rayons faisant un angle de 30 degrés. D'après cela, les espaces pleins du disque mobile sont trois fois plus grands que les espaces vides, et quand on donne au disque un mouvement de rotation, il est évident que jamais deux des

ouvertures du disque mobile 1, 2 ou 3 ne se trouveront simultanément en face des deux ouvertures d et d' du couvercle fixe. Quand une des ouvertures, 1 par exemple, sera en face de d' en dehors, la lumière solaire L, directe ou diffuse, pourra pénétrer dans l'appareil et éclairer le corps m; mais aussitôt que cette ouverture, par le mouvement de rotation du disque, aura quitté l'espace découvert d', le bord de l'ouverture 3 commencera à découvrir d, et l'observateur commencera à voir le corps m, si ce dernier est lumineux en vertu de son action propre, car toute trace de lumière diffuse aura disparu dans l'appareil.

D'après cette disposition, l'observateur O, *fig.* 2 et 3, regardant très-près du bord droit de l'ouverture d d'après le sens supposé du mouvement, verrait le corps une fraction de seconde très-courte après l'action lumineuse; mais comme il faut une action lumineuse assez vive, on place un écran de façon à ne voir qu'au milieu de l'ouverture d, et si la lumière directe arrive au milieu de l'ouverture d', le temps qui séparera l'instant où l'action lumineuse s'exerce de celle où l'on observe, sera mesuré par le temps que met un point de la circonférence à décrire deux fois l'ouverture angulaire de 30 degrés, c'est-à-dire 60 degrés ou $\frac{1}{6}$ de 360 degrés. Or chaque fois que la manivelle M, *fig.* 1, fait un tour, le disque ab, *fig.* 3, en fait vingt-deux, donc chaque fois que la roue R fera une révolution, le temps qui séparera l'action lumineuse de l'observation sera de $\frac{1}{6.22}$ ou $\frac{1}{132}$ du temps de la révolution de la roue R. On peut facilement donner à la manivelle quatre tours par seconde, ce qui donnera $\frac{1}{4.132}$ ou $\frac{1}{528}$, c'est-à-dire environ $0'',002$ de seconde pour temps minimum à déterminer. Avec un plus grand nombre d'ouvertures la limite serait beaucoup plus éloignée.

Avec ce phosphoroscope on étudie les corps tels que m, *fig.* 2, placés de manière à recevoir la lumière émise par les points qui ont reçu directement l'influence des rayons lumineux. En concentrant les rayons solaires en m à

l'aide d'une lentille, on augmente de beaucoup l'intensité lumineuse incidente et par conséquent l'intensité des effets lumineux observés par phosphorescence.

J'ai fait construire un autre phosphoroscope, *fig.* 4 et 5, qu'on peut nommer phosphoroscope par transparence, dans lequel les corps en lames minces, et qui doivent par conséquent être translucides, sont placés en *m* sur le trajet des rayons lumineux L, l'observateur étant en O du côté opposé et recevant par transparence l'impression exercée par les différentes parties du corps *m* qui est devenu lumineux par lui-même après l'action solaire. Qu'on imagine une boîte circulaire AA′ BB′, *fig.* 5, de 1 décimètre de diamètre et de 2 à 3 centimètres d'épaisseur. Chaque couvercle AA′, BB′ est formé de deux plaques circulaires de cuivre entre lesquelles peuvent se mouvoir de chaque côté des disques métalliques *a* et *b*. Ces deux couvercles sont percés à la partie supérieure d'ouvertures semblables à *a*, *fig.* 4, et formées par des rayons correspondant à un angle au centre de 20 degrés; ces ouvertures sont en face l'une de l'autre, afin que, si les disques intérieurs mobiles *a* et *b* n'existaient pas, un faisceau lumineux L, *fig.* 5, pût traverser la boîte AB de part en part.

Les deux disques mobiles *a*, *b* ont des ouvertures sur leur surface, ouvertures qui ne se correspondent pas; en les regardant de face comme dans la *fig.* 4, le premier disque *a* a ses ouvertures en a, a', a'', a''', et le second disque *b* a ses ouvertures en b, b', b'', b'''. Les ouvertures sont formées par des angles au centre de 20 degrés, de sorte que chaque disque porte quatre espaces vides et quatre espaces pleins dont les étendues sont un peu supérieures à trois fois les espaces vides. Les deux disques *a* et *b* sont fixés à un même axe DE, *fig.* 5, perpendiculaire à leur surface, lequel peut être mis en mouvement à l'aide d'un système d'engrenages R et d'une manivelle que l'on n'indique pas sur la figure. Il est évident, d'après cette disposition, que les espaces pleins du disque *a* correspondant aux espaces vides

du disque b, et *vice versâ*, jamais l'observateur situé en O, *fig.* 4, ne pourra recevoir de lumière du foyer L; il ne pourra voir le corps m qu'en vertu d'une action propre de ce corps. L'expérience a montré qu'il était nécessaire que chaque disque mobile fût placé entre deux disques fixes comme la *fig.* 5 l'indique; en outre, pour qu'il n'y ait pas de lumière diffuse dans l'appareil qui vienne contrarier les observations, les parties pleines des disques mobiles doivent être égales à trois fois les parties vides. D'après ces dimensions, le temps moyen qui séparera l'instant de l'action lumineuse de celui de l'observation sera mesuré par la durée du mouvement de rotation d'un point qui parcourrait 45 degrés sur le disque; il sera donc donné par $\frac{1}{8}$ du temps de la révolution du disque. Or, avec cet appareil, quand la manivelle qui commande R fait un tour, les disques en font 143, de sorte que le temps qui sépare le moment de l'observation de l'instant de la cessation de l'action lumineuse sera de $\frac{1}{8.143}$ ou $\frac{1}{1144}$ du temps de la révolution de la manivelle. On peut facilement faire un tour et même deux tours de manivelle par seconde, ainsi l'on pourra arriver à la limite de $\frac{1}{2288}$ ou environ $0'',0004$, c'est-à-dire estimer une fraction de seconde au moins cinq fois plus petite qu'avec le premier instrument (1).

Ce phosphoroscope par transmission est très-commode pour agir avec les différents rayons du spectre sur les corps que l'on étudie; mais il est indispensable de garantir l'observateur O à l'aide d'écrans, de tubes de carton, etc., de toute lumière diffuse étrangère qui pourrait affecter ses yeux et l'empêcher d'observer l'émission lumineuse des substances placées dans l'intérieur de l'appareil. Je ne doute pas qu'en lui donnant une grande dimension, on ne puisse s'en servir pour rendre témoins un certain nombre de personnes des

(1) Ces appareils ont été construits avec beaucoup de soin par M. B. Bianchi.

phénomènes dont il est question ici, c'est-à-dire pour en faire un instrument de démonstration dans des leçons publiques, surtout en éclairant les corps à l'aide de la lumière électrique. Pour étudier un certain nombre de corps, le premier phosphoroscope décrit plus haut, qui est d'un emploi plus facile et d'une manœuvre simple, suffit dans la plupart des cas.

Si l'on place dans un des phosphoroscopes un corps phosphorescent quelconque, comme un sulfure alcalino-terreux, un carbonate ou une matière organique telle que le papier, le sucre, etc., on le voit continuellement lumineux, et cela pour la moindre vitesse de rotation des disques, et l'effet n'augmente pas d'intensité en faisant tourner les disques plus rapidement. Le phénomène de phosphorescence est donc rendu permanent pour l'observateur. Il est facile de se rendre compte de l'effet produit : comme à chaque passage de l'ouverture la durée de l'influence lumineuse est plus que suffisante pour les impressionner, il en résulte que ces passages se renouvelant en très-grand nombre, le corps phosphorescent prend une intensité lumineuse qui dépend uniquement de l'intensité des rayons actifs, quelle que soit la vitesse de rotation. Mais l'observateur ne voit pas le corps avec toute l'intensité de la lumière émise par ce corps en vertu de son action propre : en effet, le corps étant continuellement lumineux, mais étant caché à l'observateur pendant le passage des espaces obscurs, l'effet ne paraît continu qu'en vertu de la persistance des impressions lumineuses sur la rétine, et l'observateur ne reçoit, en faisant usage du premier appareil, que le quart de la lumière qu'il recevrait sans cela, et seulement le $\frac{1}{3}$ à peu près lorsqu'il emploie le second. Mais peu importe pour les phénomènes, car la fraction lumineuse que l'on aperçoit est la même avec les différentes substances placées dans le même appareil.

Lorsqu'on place dans un des phosphoroscopes certains corps qui, par les procédés ordinaires, après l'insolation, étant rentrés rapidement dans l'obscurité, ne paraissent pas

en général lumineux, on peut cependant avoir une émission de lumière : ainsi le spath d'Islande, la leucophane, la dolomie grenue du Saint-Gothard donnent une émission de lumière rouge-orangé dont l'intensité n'augmente pas au delà d'une certaine vitesse de rotation du disque, relativement assez petite; le tungstate de chaux donne une émission de lumière bleuâtre. Dans les conditions précédentes, ces corps offrent une phosphorescence, ou, si l'on veut, une persistance dans l'impression que la lumière exerce sur eux et qui n'est guère appréciable au delà de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de seconde. Il est très-difficile de déterminer avec précision la limite inférieure où l'on commence à voir dans le premier phosphoroscope les corps cités plus haut; car en regardant près des bords des ouvertures de l'appareil, le temps qui sépare le moment où la lumière cesse d'agir de celui où l'observateur peut voir le corps, est exprimé par une très-petite fraction de la vitesse du mouvement du disque : ce n'est qu'en regardant au milieu de l'ouverture, et ainsi qu'on l'a déjà dit plus haut, qu'on a pu évaluer approximativement la limite précédente; une fois cette limite atteinte, l'intensité lumineuse ne varie plus, quelle que soit la vitesse de rotation du disque du phosphoroscope.

On observe entre divers échantillons de spath d'Islande des différences analogues à celles qui existent entre les diamants; ils ne sont pas tous aussi lumineux rouge-orangé; les uns présentent ces effets très-vivement, les autres avec moins d'intensité. Le marbre blanc de Carrare offre la même action, quoique à un degré beaucoup plus faible. Plusieurs des échantillons de spath d'Islande, de calcaire spathique et de dolomie donnent lieu à un phénomène particulier qu'il est important de signaler, car il se rattache à des effets que l'on retrouvera plus loin en employant d'autres substances : ces corps étant exposés à la lumière, puis rentrés dans l'obscurité, sont phosphorescents et émettent une lumière verdâtre faible pendant plusieurs secondes; dans le phosphoroscope, ils prennent la teinte orangé dont

on a parlé, teinte qui est beaucoup plus vive que la teinte verte, mais qui est due à une persistance dans l'impression produite par la lumière et qui ne dure pas au delà de $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de seconde.

Ces effets distincts paraissent provenir de deux actions différentes exercées sur une même matière; ils montrent que des vibrations lumineuses, dont les vitesses sont différentes, se conservent pendant des temps différents dans le même corps et ne correspondent pas à la même intensité lumineuse. Dans cette circonstance, les vibrations les plus rapides (lumière verte) qui durent le plus longtemps ont la plus faible intensité, tandis que celles qui le sont moins (lumière orangée) durent moins longtemps, mais ont une intensité beaucoup plus grande.

Si dans l'appareil on substitue à ces matières diverses espèces de verre et des fragments de porcelaine vernie, il est très-remarquable de voir que, pour une certaine vitesse de rotation, ces silicates s'illuminent et se comportent comme corps lumineux; le flint, le cristal à base de plomb, donnent de belles teintes verdâtres. J'ai déjà fait observer plus haut pourquoi les vitesses relatives aux limites d'intensité lumineuse étaient difficiles à bien préciser; on peut dire néanmoins que l'effet commence à devenir très-appréciable quand l'observateur peut voir les fragments de verre $\frac{1}{10}$ de seconde après l'action lumineuse; il paraît être à son maximum quand le temps n'est que $\frac{8}{1000}$ de seconde.

Mais les corps qui offrent les effets les plus brillants sont les composés d'uranium, tels que le verre d'urane et les cristaux de nitrate de ce métal. Ces derniers commencent à devenir visibles dans le phosphoroscope avec une teinte verte très-vive, quand l'observateur peut les voir $\frac{3}{100}$ à $\frac{4}{100}$ de seconde après l'action lumineuse; ils offrent le maximum de lumière quand le temps n'est que de $\frac{3}{1000}$ à $\frac{4}{1000}$ de seconde. Le verre d'urane exige une vitesse de rotation du disque un peu plus grande que le nitrate pour que l'effet commence à être appréciable. Quant à la disso-

lution aqueuse de nitrate d'urane, elle n'offre aucun effet sensible.

Le spath fluor du Derbyshire devient lumineux dans l'appareil, mais faiblement; il donne le maximum d'effet dans les mêmes conditions que le verre d'urane. Du reste, il y a sans doute un grand nombre de corps qui présentent des effets du même genre.

Il était important de vérifier comment agissent sur différents corps les divers rayons du spectre; le deuxième phosphoroscope, ou le phosphoroscope par transparence, permet de placer l'appareil sur le trajet des rayons solaires réfractés par un prisme. Voici les effets observés avec plusieurs substances :

SUBSTANCES.	TEINTE de la lumière émise dans le phosphoroscope.	POSITION du maximum d'action dans le spectre solaire.	LIMITES DU SPECTRE entre lesquelles l'action est comprise.
Spath d'Islande..	Rouge orangé.	Vers F entre le bleu et le vert.	D'un côté vers D près du jaune, de l'autre en G dans le bleu indigo.
Leucophane.....	Rouge orangé.	Id.	D'un côté en D, de l'autre près de H dans le violet où l'action est encore sensible.
Double cyanure de platine et de potassium......	Blanc légèrem. vert jaunâtre.	Entre F et G.	D'un côté vers E dans le vert, de l'autre entre G et H.
Verre ordinaire (fragment d'un tube).........	Vert.........	Près de G entre G et H.	D'un côté dans le vert, de l'autre en H à l'extrême violet.
Nitrate d'urane cristallisé......	Vert brillant..	Action vive en G et H et au delà.	D'un côté près de F, de l'autre jusqu'en P très-loin du violet.

Il est évident que l'on trouve des effets du même ordre que ceux qui se manifestent avec les sulfures alcalino-terreux, puisque chaque substance est impressionnable entre des limites différentes de réfrangibilité; le spath d'Islande, par exemple, n'est pas lumineux en dehors du spectre, tandis que le nitrate d'urane donne des effets bien au delà des rayons violets. En outre, la teinte de la lumière émise dépend du corps impressionnable et nullement de la réfrangibilité de la partie active de la lumière, puisque le spath n'émet que des rayons orangés, et cela par l'influence de la partie verte et bleue du spectre, tandis que le nitrate d'urane ne donne que de la lumière verte sous l'influence des rayons violets et ultra-violets.

On peut mettre le même fait en évidence en se servant d'écrans de verre coloré que l'on dispose devant l'ouverture extérieure d' du phosphoroscope représenté *fig.* 1. Si l'on place un écran de verre jaune clair qui ne laisse passer que la partie la moins réfrangible du spectre jusqu'au bleu, le spath d'Islande placé en m, *fig.* 2, dans l'intérieur de l'appareil est seulement un peu moins lumineux que sans l'interposition de cet écran, tandis que le nitrate d'urane brille très-peu; avec un verre bleu de cobalt foncé, le spath d'Islande est au contraire à peine lumineux, mais le nitrate d'urane brille très-vivement; ces effets dépendent, comme avec les sulfures alcalino-terreux, de la réfrangibilité des rayons actifs.

On n'a pu reconnaître jusqu'ici s'il y a des parties du spectre qui agissent de manière à présenter une persistance inégale dans l'impression exercée par la lumière, mais il sera facile de pouvoir étudier de nouveau ces effets en modifiant un peu ces appareils. Il en est de même de l'étude que l'on pourra faire pour savoir si la partie la moins réfrangible agit sur certains corps comme sur les sulfures alcalino-terreux, en sens inverse des autres rayons, c'est-à-dire pour détruire l'effet produit par les rayons les plus

réfrangibles. On peut seulement affirmer, d'après les résultats cités précédemment, page 85, que la lumière exerce sur un même corps une influence telle, qu'il en résulte une émission de rayons de différentes réfrangibilités; ainsi certains échantillons de spath sont verdâtres ou orangés suivant le temps qui sépare le moment de l'observation de l'instant de l'insolation, la lumière verte étant beaucoup moins intense que les autres. Nous allons voir plus loin que d'autres substances, comme le sulfate de quinine, le diamant, le double cyanure de potassium et de platine, présentent des effets analogues.

Il est remarquable que certaines substances, nommées substances fluorescentes, comme les verres, le flint, les composés d'uranium, présentent dans le phosphoroscope les mêmes apparences que dans les rayons de l'extrême violet du spectre, et cela quand ces mêmes rayons agissent sur les corps placés dans l'appareil, ou bien lorsque ceux-ci reçoivent l'action de la lumière solaire ou diffuse. Ce résultat vient à l'appui de l'explication que j'avais donnée dès 1843 (*voir* pages 60 et 61) de certains phénomènes de fluorescence en les rapportant alors à une phosphorescence immédiate. Aujourd'hui j'indique le temps pendant lequel l'impression se conserve d'une manière appréciable.

Pour que cette explication fût complète, il faudrait qu'avec tous les corps fluorescents, surtout avec les composés organiques, tels que le bisulfate de quinine, la dissolution de chlorophylle, etc., on eût les mêmes effets; mais avec les appareils précédents je n'ai pu obtenir une émission lumineuse semblable à celle que l'on observe dans les rayons ultra-violets. Une surface imprégnée de bisulfate de quinine, puis desséchée, est bien lumineuse par phosphorescence, mais avec une lumière jaunâtre différente de la lumière bleue obtenue dans les rayons les plus réfrangibles; quand cette surface est humide, tout effet cesse.

Plusieurs des échantillons de diamant que j'ai pu étudier

ont offert les mêmes effets que le bisulfate de quinine : ceux qui étaient fluorescents émettaient des rayons d'une teinte blanche-bleuâtre dans les rayons ultra-violets et présentaient ensuite dans l'obscurité une émission de lumière jaunâtre ; ils manifestaient également dans le phosphoroscope une phosphorescence jaunâtre persistante. Le double cyanure de platine et de potassium donne les mêmes effets que ces substances, mais avec plus d'intensité ; ce corps est fluorescent avec une très-belle teinte bleue foncée, depuis le violet du spectre jusque bien au delà, et dans le phosphoroscope, à la lumière diffuse ou solaire, il présente une couleur blanche, légèrement jaune-verdâtre. Il m'a été facile de prouver que cette différence tient à ce qu'il se manifeste sur les corps une double réaction comme avec le calcaire : en effet, en plaçant dans le phosphoroscope par transparence quelques cristaux de double cyanure de platine et de potassium, on a trouvé dans le spectre, et ainsi que cela est indiqué dans le tableau cité page 87, que l'action lumineuse jaunâtre ne se produit que depuis le vert jusqu'au violet et n'a nullement lieu au delà du violet ; or c'est au delà du violet que la fluorescence bleue se produit. Ainsi, avec ce corps, l'action que le phosphoroscope accuse est donc autre que la fluorescence, et jusqu'ici les appareils n'ont pu permettre de déterminer la durée de la persistance de l'action lumineuse qui donne lieu à ce phénomène dans les substances citées en dernier lieu.

D'un autre côté, il est à noter qu'avec les substances dont il s'agit, de même qu'avec le calcaire, ces vibrations, dont la durée de la persistance est différente, donnent des couleurs complémentaires ; seulement, avec le calcaire, les vibrations orangées qui offrent le moins de persistance sont moins réfrangibles et ont une intensité plus forte, tandis qu'avec le double cyanure de platine et de potassium, le diamant et le bisulfate de quinine, les vibrations bleues qui offrent une si petite persistance, qu'elle a été inappréciable

à nos appareils, sont plus réfrangibles mais plus intenses que les autres.

Il est possible qu'en ayant un phosphoroscope qui permette d'obtenir une limite inférieure beaucoup plus éloignée, on parvienne par la mesure du temps qui sépare l'action lumineuse du moment de l'observation à déterminer la durée de la persistance de l'impression exercée par la lumière sur les corps tels que ceux qui ont été cités plus haut, à moins que cette durée ne soit au-dessus de toute limite d'observation ou même qu'il y ait des corps qui ne soient seulement en vibration que pendant l'action lumineuse (1). Quoi qu'il en soit, les effets obtenus avec les autres substances fluorescentes, et même avec les sulfures alcalino-terreux qui présentent ce phénomène, montrent qu'il est probable que la phosphorescence et la fluorescence ne diffèrent que par le temps pendant lequel l'impression de la lumière peut se conserver.

Il y a un grand nombre de corps qui, dans le phosphoroscope, ne présentent aucun effet, entre autres le quartz, le soufre, le phosphore, les métaux et les liquides; du reste l'état de fluidité paraît s'opposer en général à l'ob-

---

(1) Depuis la publication de ces Mémoires, j'ai fait disposer un autre phosphoroscope qui me permettra, je pense, de comparer la durée de la persistance des impressions lumineuses sur des corps où elles ne se conservent que pendant un temps très-court; il consiste à séparer sur un disque des secteurs d'une ouverture angulaire très-petite, et à fixer sur une portion de leur étendue des matières telles que le sulfate de quinine ou le double cyanure de potassium et de platine. Si alors on donne un mouvement de rotation très-rapide au disque autour de son centre, 200 à 300 tours par seconde, par exemple, et que dans l'obscurité on fasse éclater une étincelle électrique très-près de la surface sur laquelle les matières sont fixées, l'observateur, en examinant le disque à cet instant, verra par la position des parties des secteurs couverts de matières que l'on étudie, par rapport aux portions de ces mêmes secteurs qui n'en renferment pas, si les impressions exercées de la part de la lumière électrique peuvent se conserver pendant un temps appréciable; il est possible même, qu'en variant la vitesse de rotation, on puisse estimer la durée de la persistance des impressions lumineuses, d'après le déplacement des images des secteurs au moment du passage de l'étincelle électrique.

servation du phénomène de phosphorescence, car bien que certains liquides soient fluorescents, ainsi qu'on l'a dit plus haut, dans le phosphoroscope ils ne donnent aucune action, et je n'en ai pas encore observé qui fît exception à cette règle. Les différents résultats rapportés dans ce paragraphe viennent également à l'appui de la conclusion déduite des expériences faites avec les corps qui offrent une phosphorescence persistant pendant plusieurs heures, savoir, qu'il n'y a aucun rapport entre la durée de la lumière émise, l'intensité de cette lumière et sa réfrangibilité, car un corps peut émettre une lumière très-vive pendant un temps très-court (exemples : nitrate d'urane, flint, spath d'Islande), ou bien donner, pendant un temps assez long, une faible lueur (exemple : fluorine, diamant, etc.). La durée de l'action dépend d'une sorte d'élasticité relative à cette espèce de vibrations, et qui permet au corps d'emmagasiner en quelque sorte l'action produite par la lumière; quant à l'intensité et à la réfrangibilité, elles tiennent à l'amplitude et à la vitesse de ces vibrations.

§ III. — *Action de la lumière électrique sur les substances phosphorescentes; emploi de tubes à air raréfié et contenant ces substances.*

On a déjà rappelé au commencement du Mémoire que la lumière électrique agit très-vivement pour rendre lumineuses les substances impressionnables, et surtout la lumière des étincelles provenant de décharges de batteries électriques; l'intensité lumineuse de la décharge paraît même être supérieure à celle de l'arc voltaïque. D'un autre côté, le temps nécessaire à l'impressionnabilité des matières est très-court, puisqu'une seule décharge suffit pour rendre les substances lumineuses. Il est probable du reste que le temps nécessaire pour que les substances impressionnables acquièrent leur maximum d'activité, dépend de l'intensité des rayons actifs, mais dans cette circonstance cette intensité est assez

grande pour que la durée d'une étincelle suffise pour atteindre ce point.

Pour observer ces effets, dans les recherches faites antérieurement et citées page 11, on s'est borné à placer les corps à essayer sur la tablette d'un excitateur universel, de façon que la décharge puisse passer entre les tiges de l'excitateur et très-près des corps. Plus l'étincelle éclate près de la surface des corps, plus l'intensité de la lumière émise par phosphorescence est grande. Si l'observateur se trouve placé à côté des appareils dans une chambre noire, et qu'il ferme les yeux jusqu'après l'instant où la décharge a éclaté, si alors il examine le corps, il reconnaît que celui-ci a conservé plus ou moins la faculté d'émettre des rayons lumineux. Par ce procédé, non-seulement les matières fortement lumineuses paraissent phosphorescentes, mais encore un grand nombre de minéraux offrent ces effets, et cela en raison de l'intensité des rayons actifs.

J'ai fait usage d'une nouvelle disposition pour étudier les phénomènes de phosphorescence dus à l'action de la lumière électrique et qui consiste à appliquer à l'électricité le principe qui a servi de base à la construction du phosphoroscope; pour atteindre ce but on raréfie l'air à 1 ou 2 millièmes de pression dans des tubes de verres de 2 à 3 centimètres de diamètre environ, et de 40 à 50 millimètres de longueur (voir *Pl. II, fig.* 6), et dans lesquels on a introduit les substances phosphorescentes *ab*, soit en fragments, soit en poudre. Aux extrémités de ces tubes ont été soudés préalablement des fils de platine A et B. La partie effilée C sert à raréfier l'air dans le tube avec une machine pneumatique et à sceller le tube. On peut alors faire passer au travers de ces tubes maintenus horizontalement des décharges électriques provenant, soit d'une machine électrique ordinaire, soit d'une batterie, soit d'un appareil d'induction tel que les construit M. Rhumkorff.

En opérant dans l'obscurité à l'aide de la décharge

d'une batterie, on a un effet très-brillant, mais de courte durée, et ensuite la matière phosphorescente émet pendant un certain temps de la lumière suivant sa puissance de phosphorescence. Si l'on fait usage de la décharge continue d'une machine électrique qui est fort commode pour cela, ou également d'un appareil d'induction, les rayons électriques qui traversent l'air raréfié du tube, et qui émettant des rayons lumineux très-réfrangibles ont une teinte violacée bien connue, en passant très-près de la surface des corps, excitent la phosphorescence de ces derniers au plus haut degré; non-seulement après leur passage les substances phosphorescentes conservent pendant un certain temps la propriété de luire comme si on les eût exposées à la lumière solaire, mais encore pendant ce passage même elles sont lumineuses d'une manière continue, et cela avec une intensité d'autant plus grande que l'action électrique est plus énergique. Cet effet tient à ce que les matières étant excitées à chaque instant par les décharges qui se succèdent à des intervalles très-courts, émettent de la lumière non-seulement à l'instant où elles sont impressionnées, mais encore après; car la durée de la persistance de l'impression que la lumière exerce sur eux est en général plus grande que l'intervalle qui sépare deux décharges consécutives : ce motif et la persistance des impressions lumineuses sur la rétine rendent continu l'effet lumineux perçu par l'observateur.

Il se manifeste donc, à l'aide de cette disposition, des effets analogues à ceux que l'on observe dans le phosphoroscope, si ce n'est que les décharges électriques remplacent les éclats intermittents que la lumière solaire produit en pénétrant dans cet appareil. D'un autre côté, ce mode d'expérimentation est éminemment propre à montrer l'action exercée par la lumière sur les corps dans lesquels la durée de la persistance de l'impression lumineuse ne subsiste que pendant un temps très-court, tels que le bisulfate de

quinine, le double cyanure de platine et de potassium, etc., et que le phosphoroscope ne peut accuser. Jusqu'ici on a admis que l'électricité n'agissait que comme source lumineuse; d'après cela ce mode d'expérimentation donnerait principalement l'effet des rayons les plus réfrangibles.

En plaçant dans les tubes les sulfures alcalino-terreux décrits dans le § II de la Ire Partie, on obtient pendant le passage des décharges électriques des effets lumineux des plus brillants, et pour ainsi dire une quelconque des nuances prismatiques suivant la matière que l'on emploie. Ainsi le sulfure de calcium orangé (provenant du spath d'Islande calciné avec du soufre, préparation n° 2, page 45) donne dans le tube une belle couleur rouge dont la teinte est un peu différente de celle émise par le sulfure après l'action lumineuse, en raison de la couleur violacée des rayons électriques eux-mêmes qui se mélange à la couleur orangée du corps. Le sulfure de strontium vert (obtenu avec le carbonate de strontiane ou par la réduction du sulfate, n° 3, page 50), le sulfure de calcium vert légèrement bleuâtre (n° 4, page 45) et le sulfure de strontium bleu-violet (n° 6, page 50, obtenu par l'action du soufre sur la strontiane anhydre), présentent des effets d'une grande puissance. Je signale ces quatre préparations, car pendant le passage de l'électricité la nuance des rayons électriques qui se malange à celle que donne le corps, fait que les tubes offrent des teintes orangées, vertes, bleues et violettes d'une grande netteté. En plaçant parallèlement à côté les uns des autres plusieurs tubes faisant partie du même circuit, comme le représente la *fig.* 7, M étant le conducteur d'une machine électrique et N une tige qui touche au sol, ou bien en les faisant traverser par les décharges d'un puissant appareil d'induction, on peut les éclairer simultanément. On pourrait également préparer des tubes ou des œufs électriques de plus grandes dimensions, et fixer avec de la gomme sur une partie de leur surface intérieure les substances phosphores-

centes, et alors, tout en n'employant que peu de matière, on pourrait produire les effets lumineux dont il s'agit sur une plus grande étendue.

La quatrième préparation (bleu-violet de strontiane) présente de plus cet effet remarquable, qui du reste va être indiqué plus loin, qu'en abaissant sa température à — 20 degrés, elle donne une nuance violette plus belle; à + 70 degrés, elle paraît verdâtre, et, en chauffant le tube vers 200 degrés, la lumière émise serait jaune-orangé. Ainsi la chaleur seule modifie l'état physique de ce sulfure.

En mettant dans les tubes des substances telles que des petits tubes fermés remplies d'une dissolution de chlorophylle, du nitrate d'urane, de bisulfate de quinine, et des cristaux de double cyanure de potassium et de platine, on obtiendrait des effets lumineux et de couleur rouge, verte, bleue claire et violette, mais seulement pendant le passage de l'électricité; car lorsque l'action lumineuse cesserait, ces matières redeviendraient immédiatement obscures comme on l'a expliqué dans le paragraphe précédent, ce qui n'a pas lieu avec les sulfures phosphorescents.

L'effet lumineux est en général plus énergique près du pôle négatif, mais cette différence dépend de la substance phosphorescente; avec le sulfure de calcium orangé, elle est moins manifeste qu'avec le sulfure de strontium vert où elle est très-marquée. Ce résultat tient à ce que les rayons qui impressionnent les différentes substances sont inégalement réfrangibles, et à ce que plus cette réfrangibilité est grande, plus l'inégalité d'action près des pôles est grande, puisque près du pôle négatif la couleur de l'arc est plus bleue que partout ailleurs. On observe également par ce mode d'action que le verre devient phosphorescent pendant le passage de l'électricité comme dans le phosphoroscope, et les rayons qu'il émet se mélangent à ceux qui proviennent de la matière phosphorescente; ceux qui proviennent de l'action directe des rayons électriques modifient également, ainsi qu'on

l'a dit plus haut, la nuance que la matière présente quand elle est lumineuse seule.

J'ai observé qu'il n'était pas nécessaire que les tubes vides A et B fussent munis de fil de platine pénétrant à l'intérieur pour que les décharges se succédassent et que les substances fussent rendues lumineuses; il suffit d'appliquer sur les deux extrémités d'un tube vide d'air et renfermant un sulfure phosphorescent, deux anneaux métalliques communiquant aux deux fils d'un appareil d'induction, pour que des décharges intérieures éclairent ce sulfure, quoique à un degré plus faible que lorsque les fils de platine pénètrent dans l'intérieur du tube. Ce phénomène très-curieux me paraît tenir à ce que la surface du verre conduit légèrement l'électricité, et à ce que le passage alternatif de cet agent sur le tube donne lieu à des décharges induites dans l'intérieur qui se manifestent par des rayons électriques (comme dans les anciennes expériences d'Hauksbée sur les globes lumineux par frottement), et encore mieux par l'illumination des matières impressionnables. Le fait suivant me paraît appuyer cette manière de voir : si l'on rend la surface du verre plus conductrice en insufflant de l'air humide, l'effet lumineux intérieur augmente d'intensité. Ces résultats permettent de placer des corps dans l'intérieur de tubes contenant de l'air raréfié, et de les soumettre à l'action de l'électricité sans l'intermédiaire d'aucun fil métallique.

En somme, le mode d'expérimentation que je viens de décrire offre un des moyens les plus frappants que l'on puisse employer dans les cours publics et en général dans toutes les circonstances, pour montrer les effets lumineux des corps qui ont la faculté de conserver pendant un temps plus ou moins long (et surtout dans ce dernier cas) l'action exercée par la lumière.

§ IV. — *Intensité et composition de la lumière émise par les corps phosphorescents à des températures différentes.*

Lumière émise à la température ambiante. — Lorsqu'une substance phosphorescente est soumise à l'action des rayons solaires, le temps nécessaire pour qu'elle acquière son maximum d'effet dépend de l'impressionnabilité du corps; cela résulte de ce fait vérifié par Dufay qu'en prenant des substances très-faiblement lumineuses, il faut plusieurs secondes d'exposition à l'action du rayonnement pour qu'elles donnent leur plus forte émission de lumière. Mais s'il s'agit de matières très-impressionnables, comme les sulfures alcalino-terreux, la durée de l'insolation nécessaire pour atteindre ce but est excessivement courte, puisqu'une étincelle électrique suffit pour les rendre actifs. D'un autre côté, il est probable que ce temps dépend également de l'intensité lumineuse, puisque avec une forte décharge électrique la plupart des corps deviennent plus brillants qu'après avoir été exposés pendant quelques instants à la lumière solaire.

Il résulte de ce qui précède, que si une substance a été exposée à la lumière pendant un temps suffisant pour qu'elle présente l'action la plus forte que l'on puisse avoir dans les conditions de l'expérience à une température déterminée, son état lumineux dépendra de l'intensité des rayons actifs et de son impressionnabilité. Avec le phosphoroscope il est facile de vérifier cette conséquence; en faisant usage de la lumière diffuse et d'un corps impressionnable placé dans l'intérieur de l'appareil, ce corps prend presque immédiatement un état d'équilibre en rapport avec l'intensité des rayons actifs; en effet, si cet état d'équilibre n'est pas donné par le passage de la lumière au travers de la première ouverture du disque quand celui-ci est entraîné dans son mouvement de rotation, le passage successif des ouvertures

conduit très-rapidement à ce résultat; si alors les rayons solaires viennent à pénétrer dans l'appareil le corps devient plus brillant; enfin en concentrant les rayons solaires avec une lentille et en éclairant fortement le corps, l'impression qu'il en reçoit se trouve augmentée. L'intensité de la lumière émise par le corps en vertu de son action propre, et qui est indépendante de la durée de l'émission, est donc fonction de l'intensité des rayons actifs.

En général, quand on se sert de lumière diffuse ou solaire pour influencer les corps, la lumière émise par phosphorescence est beaucoup moins vive que la lumière incidente; mais si l'on opère avec les différentes parties du spectre, il peut en être autrement, car les rayons ultra-violets qui ne sont pas visibles peuvent donner lieu à une phosphorescence très-vive. Avec le phosphoroscope on peut suivre l'émission lumineuse d'un corps d'une manière continue; cet appareil permettra donc de rechercher comment varie l'intensité de la lumière émise par phosphorescence lorsque l'intensité des rayons actifs change dans des limites déterminées et ainsi que je compte le faire plus tard.

Lorsqu'une substance impressionnable vient d'être excitée par la lumière diffuse ou solaire, elle émet aussitôt des rayons qui peuvent être d'une inégale réfrangibilité et dont le mélange constitue alors la teinte de la substance; mais si ce mélange est formé de rayons qui s'éteignent inégalement vite, la lueur changera peu à peu de nuance. Tel est l'effet que l'on observe avec quelques substances et surtout avec celles qui présentent des teintes violettes et bleues; ainsi le sulfure de strontium lumineux violet à l'instant de l'insolation, devient plus bleuâtre peu d'instants après; les rayons les plus réfrangibles semblent donc s'éteindre les premiers. Les phosphores qui présentent des teintes jaunes et orangées diminuent d'intensité, mais ne présentent pas de changements de teinte qui soient aussi appréciables.

D'un autre côté, au bout d'un certain temps, et comme on l'a déjà vu page 78, toutes les nuances lumineuses émises par les divers phosphores quels qu'ils soient sont impossibles à saisir, et l'œil ne peut plus distinguer quelle est la réfrangibilité de la lumière émise.

Quand on veut étudier la composition de la lumière émanée d'un corps phosphorescent, il est donc nécessaire de le prendre à l'instant de l'insolation, et aucune disposition n'est plus commode pour cela que le phosphoroscope dans lequel les substances phosphorescentes sont lumineuses avec la même intensité et d'une manière continue; c'est également dans cet appareil qu'il faut examiner les corps pour bien juger de la couleur émise à l'instant de l'insolation.

La lumière émise par un corps phosphorescent a en général une réfrangibilité moindre que celle des rayons actifs (*voir* page 62), mais dans cette circonstance, comme lors de l'émission des rayons par une source lumineuse quelconque, la couleur des rayons émis est intimement liée à la réfrangibilité de ceux-ci.

Quand il s'agit de corps très-impressionnables, comme certains sulfures, il suffit, pour étudier la composition de la lumière émise, de la simple comparaison des spectres obtenus en examinant par réfraction des fragments de ces sulfures rendus phosphorescents. On a comparé de cette manière la lumière émise par des fragments de sulfure de calcium, et à cet effet, on a fixé sur une plaque métallique verticale, avec un peu de gomme, quatre fragments de ces sulfures : l'un rouge-orangé, le second vert, le troisième bleuâtre, le quatrième bleu-indigo. Ces fragments formaient des carrés de 1 millimètre de côté et étaient placés sur une même ligne verticale. Pour comparer les effets produits à ceux que l'on obtient avec une lumière connue, on a fait une petite ouverture carrée de 1 millimètre de côté à la plaque

métallique et placée au-dessus des fragments phosphorescents, sur la même ligne verticale qu'eux, et immédiatement au-dessus du fragment supérieur.

La plaque métallique était fixée à la partie antérieure d'une boîte dans laquelle était placée une bougie ou mieux une lampe à alcool dont la mèche était imbibée de sel ; on sait que la lumière jaune émise par l'alcool salé a une réfrangibilité peu différente de celle qui correspond à la raie D du spectre. En examinant alors au travers d'un prisme et avec une petite lunette, les spectres formés au moyen de la réfraction des rayons émis par la flamme à travers l'ouverture, et par ceux qui provenaient des fragments phosphorescents préalablement insolés, on a reconnu qu'ils contenaient des rayons différents de réfrangibilité. Le fragment supérieur, lumineux rouge-orangé, a donné une petite tache lumineuse d'une teinte sensiblement uniforme, et dont la réfrangibilité moyenne correspondait à peu près à la raie C, et s'étendait un peu au delà. Le second et le troisième fragments lumineux, vert brillant et vert-bleuâtre, offraient des taches plus étendues et comprises entre les réfrangibilités correspondantes aux raies E et G, mais le premier ayant plus de vert, le deuxième plus de bleu.

Quant au quatrième fragment, lumineux bleu-indigo, il présentait une tache presque entièrement bleu-indigo et comprise entre les espaces correspondant aux raies G et H, sauf un faible prolongement de chaque côté, d'une teinte bleuâtre vers la partie la moins réfrangible et violette de l'autre côté; ainsi la couleur de la lumière émise par les substances phosphorescentes provient du mélange en plus ou moins grande proportion de rayons différemment réfrangibles.

Ce même système des fragments lumineux différemment, permet de vérifier rapidement, et ainsi que cela résulte de toutes les expériences citées antérieurement, que la couleur de la lumière émise n'a aucun rapport avec la réfrangibi-

lité des rayons actifs, ou du moins quand cet effet est observé, ce n'est qu'accidentellement. Pour cela, il suffit de promener dans toute l'étendue d'un spectre solaire assez intense les fragments phosphorescents, de façon à ce que la ligne qu'ils forment soit perpendiculaire à la longueur du spectre, et que dans chaque partie du spectre les rayons de même réfrangibilité frappent à la fois les fragments; on reconnaît que ces fragments ne deviennent lumineux que vers le violet prismatique, et qu'alors ils s'illuminent tous chacun d'eux avec leur nuance propre.

En examinant au travers d'un prisme, des fragments de spath d'Islande rendus lumineux d'une manière continue dans le phosphoroscope par transparence, j'ai reconnu que les rayons émis étaient les rayons correspondants à la partie la moins réfrangible du spectre, depuis B jusque entre D et *b*. Le nitrate d'urane vert donne des rayons orangés, jaunes, verts, et bleus, c'est-à-dire une grande partie des rayons prismatiques.

Lumière émise par les corps à des températures diverses.

L'intensité et la réfrangibilité de la lumière émise par une substance phosphorescente dépend autant de son état calorifique que de sa constitution physique. On va voir en effet, qu'à une température donnée, une substance prend un état d'équilibre moléculaire d'après lequel elle émet des rayons de telle ou telle nuance, pendant un temps et avec une intensité déterminés, et est sensible entre des limites particulières de réfrangibilité; cet état d'équilibre est temporaire, car lorsque les corps reprennent la température ordinaire, ils se trouvent de nouveau dans les mêmes conditions que primitivement.

Tous les corps, sous ce rapport, ne présentent pas les mêmes effets et sont plus ou moins modifiés temporairement par la chaleur. La substance qui présente les modifications les plus grandes est le sulfure de strontium obtenu

par la réaction du soufre sur la strontiane au-dessus de 500 à 600 degrés, et lumineux violet à la température ordinaire (*voir* page 50); il change de nuances pour de faibles différences de température, et revient à son état primitif quand on le place de nouveau à la température ordinaire.

Pour observer les effets produits, on a placé quelques fragments de ce sulfure dans un tube fermé par en bas, que l'on a plongé dans un bain d'eau ou d'huile, ou dans mélange réfrigérant, et l'on a comparé le tube chauffé à un tube semblable non chauffé, en les exposant pendant un temps très-court à la lumière, puis les rentrant dans l'obscurité; ainsi l'effet produit dépend de la lumière émise dans l'obscurité après l'insolation, et cela à la température fixe qui se trouve indiquée ci-contre; on a eu :

TEMPÉRATURE du sulfure de strontium à l'instant de l'insolation.	COULEUR DE LA LUMIÈRE ÉMISE après l'exposition du corps à la lumière solaire ou diffuse.
— 20°	Violette foncée; phosphorescence vive.
+ 20	Violette plus bleue.
40	Bleue claire.
70	Teinte légèrement verdâtre; à peine trace de bleu.
90	Jaune verdâtre.
100	Jaune légèrement verdâtre.
200 envir.	Orangée. La lumière émise est d'une intensité très-faible.

Avec cette substance, à mesure que l'on opère à une température plus élevée, la lumière émise après l'insolation est de moins en moins réfrangible, et vers 200 degrés elle est analogue à celle qu'émet le sulfure de strontium préparé avec la strontiane et le soufre chauffé au-dessous de 500 degrés. On peut donc dire que le sulfure pris à diverses températures reproduit presque toutes les nuances prismatiques et par conséquent tous les effets que l'on obtient d'une

manière permanente, à la température ordinaire, avec les préparations diverses que j'ai fait connaître précédemment page 46. C'est une nouvelle preuve à l'appui de l'opinion exprimée dans la première Partie de ce travail et d'après laquelle les effets divers de phosphorescence des sulfures d'une même base préparés différemment tiennent aux modifications d'un même sulfure et non pas à la composition chimique différente de ces corps.

Les autres substances phosphorescentes présentent des effets du même genre, mais à des degrés plus ou moins marqués et d'une manière moins tranchée que la substance précédente. J'ai réuni dans le tableau suivant les observations faites avec les principaux types des sulfures de calcium, de barium et strontium, lumineux différemment, portés à des températures diverses.

Corps phosphorescents à la température ambiante.		Couleur de la lumière émise, la températ. du corps étant fixe à l'instant de l'insolation. — 20°.	Entre 16 et 20 degrés.	A + 100°.	Entre 200 et 300°.
Sulfure de calcium.	Rouge orangé, provenant de coquilles d'huîtres simplement calcinées.	Rouge feu, lum. beauc. plus vive qu'à + 20°.	Rouge orangé.	Rouge orangé, faib lum.	Effet très-faible.
	Jaune par le spath d'Islande et le soufre.	Jaune.	Jaune.	L'intensité lumineuse seule diminue, la teinte ne varie pas.	
	Vert très-vif (*voir* page 45) préparat. n° 4.	Vert.	Vert.	Vert, lumière plus vive qu'à + 20 degrés.	Jaune verdâtre.
	Vert légèrement bleuâtre et peu vif (1)	Vert, légèr. bleuâtre.	Vert légèr. bleuâtre, lumière faible.	Vert légèrem. bleuâtre.	Bleu indigo.
	Bleu indigo, par le persulfure de potassium et les coquilles d'huîtres.	La teinte est à peu près la même aux différ. températ., l'intensité seule est différente.			
	Violet (*voir* page 45).	Idem.		l'intensité lumineuse seule diffère.	
Sulfure de strontium.	Jaune, par la strontiane et le soufre au-dessous de 500 degrés.	La teinte jaune est à peu près la même aux diverses temp. jusqu'à 100°			Verdâtre.
	Vert, par le carbon. de strontiane et le soufre	Vert, belle lumière.	Vert.	Vert.	Bleuâtre.
	Bleu clair, idem.	La teinte varie peu avec la température.			Verdâtre.
	Violet.	(Les résultats obtenus sont compris dans le tableau de la page 103.)			
Sulf. de barium.	Jaune orangé (*voir* page 54).	La teinte est à peu près la même aux différentes températures.			
	Vert, par le carbonate de baryte et le soufre.	Vert, belle lumière.	Vert.	Vert.	Jaune verdâtre.

(1) Le sulfure vert de chaux qui change avec la température et devient bleu indigo, peut être obtenu de différentes manières 1° en calcinant avec le soufre le carbonate de chaux préparé au moyen du nitrate de chaux dissous et du carbonate d'ammoniaque, mais le nitrate de chaux étant donné par l'acide nitrique et la chaux de craie (blanc d'Espagne), 2° par l'action du persulfure de potassium sur certaines parties des coquilles d'huîtres calcinées.

On voit que deux des sulfures de calcium sont fortement influencés par la chaleur : le rouge orangé et le vert dont on indique la préparation. Le premier est beaucoup plus brillant à —20 degrés et ensuite, quand on élève sa température, sa teinte ne change pas, mais l'intensité lumineuse diminue ; le second tourne au bleuâtre vers 100 degrés, mais entre 200 et 300 il devient franchement bleu-indigo, et offre la même teinte que le sulfure bleu-indigo n° 5 indiqué page 45. Ce résultat est à signaler, car on obtient ici à volonté, mais temporairement, le même effet que l'on produit accidentellement, d'une manière permanente, par la réaction du persulfure de potassium à haute température sur la chaux. Du reste, on va voir que l'analyse de l'action du spectre conduit à admettre que, dans l'un et l'autre cas, on a le même phosphore.

Le sulfure de calcium vert, dont la nuance est si belle et si vive, ne change pas de la même manière et donne seulement du jaune verdâtre à une haute température. Quant au sulfure bleu-indigo, au sulfure violet, ainsi qu'au jaune orangé, la teinte de la lumière qu'ils émettent varie peu et l'on n'obtient que des changements dans l'intensité et dans la durée de la phosphorescence.

Les sulfures de strontium autres que le violet, et ceux de barium, n'offrent que peu de différences ; le vert de strontium à une haute température tourne au bleuâtre, celui de barium devient au contraire jaunâtre. Ainsi, pour quelques-unes des matières phosphorescentes, les rayons émis lorsque leur masse est maintenue à une température élevée sont plus réfrangibles qu'à la température ambiante, et pour d'autres ils le sont moins ; il n'y a aucune règle générale à cet égard.

L'intensité et la durée de la phosphorescence changent également comme la réfrangibilité quand les corps sont maintenus à diverses températures, mais d'une manière inégale pour chaque substance. Avec le sulfure de calcium

lumineux rouge l'intensité et la durée sont plus grandes à — 20 degrés qu'aux autres températures; pour le phosphore lumineux vert très-brillant, cette intensité est plus grande à 100 degrés qu'à + 20, mais la lumière émise dure moins qu'à cette température; vers 200 degrés l'intensité lumineuse en général est moindre pour tous les phosphores qu'à la température ordinaire, mais avec le sulfure de calcium lumineux verdâtre faible, l'intensité de la lumière bleu-indigo émise est assez forte.

En général, à basse température, les substances reçoivent presque toutes une somme d'action plus grande de la part de la lumière, ensuite elles luisent pendant plus longtemps; par contre, la durée de l'émission est moindre à mesure que la température est plus élevée. D'un autre côté, les différents rayons dont se compose la lumière émise par les corps n'offrent pas la même durée, puisque nous avons dit, page 99, que les nuances violettes et bleues paraissent s'éteindre les premières : tel est l'effet que produit le sulfure de strontium violet, qui est plus violet dans le phosphoroscope qu'il ne l'est quand on le regarde à l'obscurité quelques instants après l'insolation.

Il était intéressant d'examiner le mode d'action du spectre sur ces substances et surtout sur le sulfure de calcium, qui devient bleu indigo de 200 à 300 degrés, car ce phosphore est le seul jusqu'ici que j'aie trouvé pour ainsi dire à l'unisson des rayons actifs, puisque la partie où il est impressionné dans le spectre a la même couleur que celle des rayons qui sont émis par phosphorescence. J'ai placé cette matière dans un tube à parois minces de façon à l'emplir, et j'ai projeté un spectre sur le tube, de sorte que la longueur du spectre fût parallèle à la direction du tube. J'ai noté la position des parties actives et j'ai reconnu qu'il y avait deux espaces lumineux, de même que dans les *fig.* 3 et 4, *Pl. I*, relatives au sulfure de calcium, le premier ou le moins réfrangible étant

moins étendu et moins lumineux que le second, et tous deux donnant une teinte verdâtre faible. En élevant alors la température du tube à l'aide d'une lampe à alcool, vers 200 degrés l'effet du spectre a changé, et le premier espace lumineux ou le moins réfrangible est devenu plus étendu et a pris une belle teinte bleue-indigo vive après l'action de la partie active de l'image prismatique; en élevant davantage la température, le résultat a encore été le même: l'image de la partie active du spectre a été semblable à celle de la *fig.* 5, *Pl. I*, et la matière a donné deux nuances différentes par l'action de deux parties d'inégale réfrangibilité. Il résulte de là que l'action du spectre, comme la simple comparaison des rayons lumineux émis après l'action de la lumière diffuse, montre que le sulfure de calcium qui donne lieu à cet effet lorsqu'il est chauffé, se comporte temporairement comme se comporte à la température ordinaire le composé obtenu, dans certaines conditions, par la réaction du persulfure de potassium sur la chaux.

On peut juger approximativement et de prime abord quand une substance phosphorescente change de teinte avec la température; il suffit d'insoler un fragment de cette substance et de le projeter sur une pelle en fer chauffée à 300 ou 400 degrés, ou bien dans un canon de pistolet dont la culasse est maintenue à cette température; ce fragment devient très-lumineux pour cesser promptement de l'être, la chaleur activant beaucoup l'émission lumineuse; mais si, lors de cette émission, sa nuance change, on peut être assuré que ce changement est dû aux variations calorifiques qui font passer le corps par une succession d'états différents sous le rapport de la phosphorescence. En effet, avec des fragments des sulfures cités plus haut, on retrouve successivement les teintes diverses dont nous avons parlé dans le tableau n° 5, c'est-à-dire des changements de couleur et d'intensité pour quelques-uns et des changements seuls d'intensité pour d'autres. Il est même à supposer que le fluorure

de calcium (la chlorophane), qui présente des teintes vertes, jaunes et à la fin bleues quand on le fait luire par simple élévation de température, présenterait des effets de phosphorescence analogues à ceux que j'ai indiqués précédemment, si on l'exposait à l'action du rayonnement à des températures différentes; mais la faible intensité lumineuse de cette substance après son insolation s'oppose à ce qu'on puisse vérifier si cette supposition est fondée. Ainsi, à une température déterminée, une matière phosphorescente prend un état d'équilibre qui en fait pour ainsi dire un phosphore spécial.

Quand on place des corps différemment échauffés dans le phosphoroscope, ils donnent d'une manière continue les différentes nuances citées plus haut. Il est possible que certains corps, qui sont seulement lumineux dans le phosphoroscope, tels que le spath d'Islande, le verre, etc., donnent lieu à des actions du même genre quand ils sont soumis à différentes températures. Je n'ai pu jusqu'ici vérifier cette supposition, mais je compte le faire en continuant ces recherches. Je me bornerai à dire ici que le spath d'Islande lumineux orangé ne m'a pas paru changer sensiblement d'action entre 0 et 300 degrés.

Ces résultats sont très-intéressants en ce qu'ils viennent confirmer l'explication que j'avais donnée des effets différents présentés par les sulfures phosphorescents préparés dans des conditions diverses, en les rapportant à un état moléculaire particulier, et non pas à autant de combinaisons chimiques différentes. Il n'était pas possible de résoudre chimiquement la question, puisque la composition des sulfures alcalino-terreux est très-complexe; mais quand on voit un même corps, comme le sulfure de strontium violet, présenter temporairement les différentes nuances que donnent les différents sulfures de strontium, et revenir à son état primitif quand les conditions calorifiques sont les mêmes qu'avant l'expérience, on doit en conclure que sa-

composition chimique ne variant pas, son état physique seul est modifié.

§ V. — *Effets divers présentés par les substances phosphorescentes.*

D'après ce que nous avons vu précédemment, la réfrangibilité de la lumière émise par phosphorescence est en général moindre que celle des rayons actifs. Or on sait que dans le rayonnement solaire l'action calorifique est plus grande lorsque la longueur d'onde est plus considérable, de sorte que la chaleur qui est bien manifeste dans la partie la moins réfrangible n'est plus appréciable dans la partie violette du spectre. Il était intéressant de vérifier si, lors de l'action des corps phosphorescents, le rayonnement résultant de l'action subséquente de la partie la plus réfrangible du spectre était capable de produire une impression calorifique, alors que cette partie du spectre n'aurait pu le faire; ou bien, en d'autres termes, la transformation de mouvement vibratoire donnant lieu aux phénomènes de phosphorescence, en augmentant la longueur d'onde des rayons actifs, ne donnerait-elle pas de la chaleur, alors que dans les rayons actifs le mouvement vibratoire produirait d'autres fonctions. Si cet effet devait avoir lieu, il semble qu'il serait plus sensible, surtout avec les substances qui, par phosphorescence, émettent de la lumière rouge ou orangée.

Pour examiner s'il se produisait une action de ce genre, on a disposé une pile thermo-électrique très-sensible en relation avec un multiplicateur, de façon à pouvoir étudier l'action calorifique résultant, soit du contact du corps phosphorescent, soit de son rayonnement par diffusion. Dans le premier cas, on a attaché des fragments très-phosphorescents à la pile thermo-électrique ; dans le second, on les a placés à quelques centimètres de distance. En opérant avec les corps phosphorescents rouges-orangés comme avec les matières les plus lumineuses, vertes et jaunes, telles que

les sulfures de barium et de strontium, il n'a pas été possible de reconnaître des traces d'action calorifique autre que celles qui résulte de l'influence directe des rayons solaires actifs eux-mêmes. Il est possible que la sensibilité des piles et celle du multiplicateur ne soit pas assez grande pour cela, et que l'on doive attribuer ces résultats négatifs à cette cause. C'est pour ce motif que je compte reprendre l'étude de ces phénomènes. Les effets calorifiques n'ont pas été appréciables, soit que l'on ait opéré avec la lumière diffuse, soit sous l'influence de rayons différemment réfrangibles et surtout des rayons violets extrêmes.

J'ai essayé de même de reconnaître si, lors de la fluorescence des matières telles que le sulfate de quinine, le verre d'urane, la dissolution alcoolique de chlorophylle, et pendant que les rayons extrêmes violets tombaient sur ces substances (les liquides étant renfermés dans des sortes de thermomètres), on observerait des traces d'action calorifique, mais sans plus de succès; je ne puis dire si ce sont les appareils qui n'ont pas une sensibilité suffisante, ou bien si les effets dont il est question ne seraient pas trop faibles pour être observés. Cependant je compte en me servant du phosphoroscope par transparence et en concentrant fortement la lumière, étudier de nouveau cette question.

Du reste, l'intensité de la lumière émise par les substances phosphorescentes après une simple insolation n'a pas offert une intensité suffisante pour affecter une substance chimiquement impressionnable, ni pour rendre d'autres corps phosphorescents; mais j'espère qu'en opérant également avec le phosphoroscope ou avec la lumière électrique, l'action devenant continue, on pourra rendre ces effets manifestes.

Lorsqu'on examine dans l'obscurité une substance phosphorescente, comme un fragment de sulfure de calcium, il semble que des rayons lumineux soient émis du milieu de la masse, et que le phénomène ne réside pas seulement à

la surface du corps. L'effet qui se produit est analogue à celui que l'on observe lorsque les corps sont portés à la température rouge, et qu'ils deviennent lumineux par la chaleur; les molécules sont aussi bien en vibration à une certaine profondeur qu'à la surface, et on conçoit que des rayons émis par les particules jusqu'à une très-petite distance de la surface puissent être envoyés à l'observateur. Pour les corps phosphorents il en est de même; les différentes substances avec lesquelles on opère n'ont pas une opacité absolue, surtout sous une petite épaisseur; il résulte de là que l'action du rayonnement peut pénétrer à une petite profondeur, et rendre phosphorescentes les parties qui se trouvent frappées.

Du reste, un effet observé par M. Biot et par mon père (1) me semble devoir être expliqué par une certaine translucidité des substances phosphorescentes. Ils ont reconnu que si l'on excite la phosphorescence avec une étincelle électrique sur une très-petite étendue d'une surface d'un fragment de sulfure de calcium, le point lumineux qui devient visible immédiatement après la décharge, augmente peu à peu de dimensions, de sorte que l'action phosphorique semble se propager autour du point frappé. Je pense que sans admettre cette propagation, il est possible que la substance n'étant pas complétement opaque, les rayons ne bornent pas leur action à la partie frappée directement par la lumière; en effet, j'ai vérifié directement, en plaçant des fragments de sulfure de calcium de $\frac{1}{2}$ à 1 millimètre d'épaisseur et provenant d'écailles d'huîtres, sur la route d'un faisceau de rayons lumineux très-mince dans l'intérieur d'une chambre obscure, que le fragment était doué d'une certaine translucidité, et que les rayons diffusés qui éclairaient imparfaitement la partie postérieure du fragment suffisaient pour rendre cette partie légèrement phosphorescente.

---

(1) Becquerel, *Traité d'Électricité*, tome VI, page 297.

Il est donc probable que lorsqu'une surface de petite étendue est frappée par la lumière, les parties voisines sont influencées par diffusion; et comme la lueur qu'elles émettent est moins vive que celle qui est émise immédiatement par la partie centrale, on aperçoit celle-ci la première, et peu à peu les effets devenant comparables, la tache lumineuse semble s'agrandir. Cette expérience curieuse, qui peut-être n'est due qu'à une illusion d'optique, est facile à répéter avec un faisceau de rayons solaires introduits dans une chambre noire; on les concentre alors au foyer d'une lentille, et après les avoir reçus sur la surface d'un fragment de sulfure de calcium très-phosphorescent, on constate que la partie frappée directement par la lumière augmente d'étendue dans l'obscurité.

Je citerai, en terminant, l'expérience suivante qui se rapporte également à ce sujet : j'ai impressionné une substance phosphorescente fixée sur une feuille de verre avec de la gomme, puis je l'ai mise en contact avec une surface semblable plus étendue, mais non impressionnée, et qui avait été placée dans l'obscurité depuis plus d'un jour; au bout d'une heure, en élevant la température de la surface non impressionnée, j'ai obtenu une faible émission de lumière en face des points qui se trouvaient au contact des parties actives; mais comme une feuille de mica très-mince interposée s'est opposée à cette action, j'ai pensé que quelques parties du sulfure phosphorescent avaient pu se détacher et rester adhérentes à l'autre surface en contact. Je n'ai pu reconnaître nettement, par ce mode d'expérimentation, si la propagation de l'action phosphorogénique a lieu de molécule à molécule par contact, et jusqu'à quelle limite elle se produit. Ainsi, quant à présent, on ne peut dire si l'action phosphorescente se trouve limitée très-exactement aux parties frappées par le rayonnement; car cette limite, sans être aussi étendue que M. Biot et mon père le suppo-

saient, pourraient être de l'ordre de grandeur de celle des espaces intermoléculaires.

Quant aux corps phosphorescents dont la persistance de l'impression lumineuse est de peu de durée, tels que les corps fluorescents, quand ils sont bien transparents, ils ne paraissent pas présenter de propagation de l'action lumineuse au delà des points frappés par la lumière, ou du moins l'extension des effets produits n'a pas été appréciable à nos moyens de mesure.

Résumé et conclusions.

Dans ces deux Mémoires, j'ai étendu les recherches que j'avais déjà entreprises à différentes époques sur les propriétés lumineuses que les corps acquièrent après avoir été frappés par la lumière. Ces propriétés, qui comprennent les effets connus sous le nom d'effets de phosphorescence, ne tiennent pas à des actions chimiques analogues à celles qui ont lieu dans la combustion, mais bien à des modifications purement physiques; elles dépendent de l'état moléculaire des corps et sont développées à un haut degré dans plusieurs sulfures; mais elles ont lieu, quoique plus faiblement, avec un grand nombre de matières, surtout si l'on prend des dispositions nécessaires pour que le temps qui sépare le moment où la lumière frappe les corps de l'instant où l'on observe l'effet produit soit très-court. On peut déduire des résultats qui sont renfermés dans ces recherches, les conséquences suivantes :

1°. Lorsque la lumière, et principalement les rayons les plus réfrangibles, impressionne certains corps, ceux-ci émettent ensuite des rayons lumineux dont la longueur d'onde est en général plus grande que celle des rayons actifs, et cela en présentant un décroissement très-rapide d'intensité pendant les premiers instants, puis ensuite plus lent pendant un temps qui varie suivant les corps, depuis une très-petite fraction de seconde jusqu'à plusieurs heures.

Ensuite les corps sont complétement inactifs, et exigent, pour que l'effet se reproduise, d'être exposés de nouveau à la lumière.

On peut encore exprimer ce fait en disant que ces corps offrent, pendant un certain temps, une persistance dans l'impression que la lumière exerce sur eux, laquelle dépend de leur nature et de leur état physique. Cette émission de lumière correspond à une certaine somme d'action reçue par chaque corps, et a lieu dans l'obscurité, que le corps soit renfermé ou non; la chaleur ne fait que d'accélérer l'émission lumineuse qui, par une élévation de température, a lieu dans un temps plus court et par conséquent avec une intensité plus grande.

2°. Il a été possible de construire des appareils que j'ai nommés *phosphoroscopes* et dans lesquels les corps sont vus par l'observateur, de façon que le temps qui sépare l'instant de l'insolation du moment de l'observation soit rendu aussi court que l'on veut et puisse être mesuré. Dans ces appareils, un certain nombre de corps deviennent lumineux alors qu'ils ne le sont pas sensiblement d'après les procédés ordinaires d'expérience.

3°. La réfrangibilité de la lumière émise par les substances phosphorescentes dépend de leur état moléculaire et non pas de leur composition chimique seule; en employant les sulfures alcalino-terreux il est possible, avec un même corps, d'obtenir une émission de lumière de telle ou telle nuance, et cela suivant la température à laquelle ces corps ont été soumis préalablement, et suivant les conditions dans lesquelles se trouvent les combinaisons qui, par leur réaction, donnent lieu aux substances dont on étudie la phosphorescence.

4°. En général, dans la préparation des sulfures alcalino-terreux nommés phosphores artificiels, l'élévation de température et la durée de l'action de la chaleur font peu varier la réfrangibilité de la lumière émise par phosphorescence;

elles n'influent en grande partie que sur l'intensité lumineuse de ces phosphores. Parmi le petit nombre de corps faisant exception à cette règle, on peut citer les produits de la réaction du soufre sur la strontiane caustique et sur la chaux.

En suivant les indications données dans ce travail, on obtient des matières phosphorescentes qui, après l'action solaire, émettent des lueurs beaucoup plus vives que celles qui avaient été obtenues jusqu'ici.

5°. La cause qui donne lieu au phénomène de phosphorescence par insolation d'une substance est probablement autre que celle d'où dépend son état cristallin et tient peut-être à sa densité ou à une propriété physique particulière non encore spécifiée; dans quelques circonstances le pouvoir que possède cette substance de donner une émission de lumière de telle ou telle nuance se trouve conservé dans quelques-unes de ses combinaisons.

6°. Le sulfure de strontium phosphorescent préparé de manière à luire avec telle ou telle couleur, offre par diffusion à la lumière du jour une teinte analogue, quoique beaucoup plus faible, à celle de la lumière émise par phosphorescence à l'obscurité. Cet effet semblerait indiquer dans le corps une disposition des molécules à produire un effet lumineux déterminé soit par diffusion, soit par phosphorescence ou vibrations propres. Avec les sels d'uranium on retrouve une action du même genre.

7°. Il n'y a aucun rapport entre la *durée* de la lumière émise par les corps impressionnés, l'*intensité* de cette lumière et sa *réfrangibilité* : ainsi un corps peut émettre pendant longtemps de la lumière avec une faible intensité (diamant, chlorophane), ou bien pendant un temps très-court une lumière très-vive (spath d'Islande, verre, nitrate d'uranium, etc.).

8°. Il peut arriver que le même corps émette des rayons de nuances très-différentes, suivant le temps qui sépare le

moment où la lumière agit de celui où l'on observe l'effet produit. Ce dernier résultat montre que des vibrations de vitesse différentes se conservent pendant des temps inégaux dans les différents corps : tantôt ce sont celles qui correspondent aux rayons les moins réfrangibles qui durent le plus longtemps (exemple : bisulfate de quinine, double cyanure de potassium et de platine, diamant); tantôt ce sont au contraire celles qui correspondent aux rayons les plus réfrangibles (exemple : spath d'Islande et calcaire).

D'un autre côté, le même corps peut émettre des vibrations de même vitesse mais ayant des durées inégales, et cela après l'action de parties différentes du spectre lumineux. Tel est l'effet produit sur la plupart des sulfures alcalino-terreux (*voir* page 66).

9°. Lorsqu'on maintient à une température plus ou moins élevée une substance phosphorescente en la présentant alors à l'action du rayonnement lumineux, elle peut devenir apte à émettre des rayons de telle ou telle nuance; en la ramenant à la température ordinaire, elle reprend son action primitive. Ainsi, par exemple, de — 20 degrés jusqu'à + 200 degrés, le sulfure de strontium lumineux violet (préparé par la strontiane et le soufre au-dessus de 500 degrés) présente temporairement et successivement presque toutes les nuances prismatiques, à l'exception du rouge, c'est-à-dire les mêmes effets auxquels donnent lieu les différentes préparations de sulfure de strontium maintenues à la température ordinaire. Ces changements temporaires dans l'intensité et la réfrangibilité de la lumière émise par un corps et qui sont dus à l'influence de la chaleur, viennent à l'appui de la troisième conclusion en montrant que l'état physique du corps et non pas la composition chimique seule fait varier l'effet de phosphorescence.

10°. En général, comme on l'a dit dans la première conclusion, la réfrangibilité de la lumière émise par phosphorescence est moindre que celle des rayons excitateurs, ou du moins les longueurs d'onde des rayons que les corps émet-

tent après avoir été frappés par le rayonnement sont plus grandes que celles des rayons actifs; cependant il est des cas où elle est la même, comme le sulfure de calcium lumineux bleu-indigo en est un exemple. Dans cette circonstance la matière vibre à l'unisson des rayons actifs.

11°. Le temps nécessaire pour que le rayonnement lumineux impressionne les corps est extrêmement court, puisqu'une étincelle électrique dont la durée est inférieure à $\frac{1}{1000000}$ de seconde suffit pour donner lieu au phénomène de phosphorescence. Cependant, pour obtenir le maximum d'effet à une température déterminée et sous l'influence d'une intensité lumineuse donnée, il est probable que le temps de l'insolation dépend de l'intensité des rayons actifs et du degré de sensibilité de la matière.

12°. Les rayons émanés d'un corps phosphorescent, préalablement soumis à une simple insolation, n'ont pas une intensité suffisante pour affecter les appareils thermométriques; on n'a pu également jusqu'ici produire par leur influence aucune action chimique.

13°. Plusieurs corps, comme les verres et certains composés d'uranium, ne doivent leur fluorescence qu'à la persistance dans l'impression de la lumière pendant un temps très-court, qui ne dépasse pas quelques centièmes de seconde, laquelle est mesurée au moyen du phosphoroscope; l'intensité de la lumière émise est alors très-vive. Il est possible que les autres corps fluorescents, et surtout les matières organiques, présentent des effets analogues; mais si cette conjecture est fondée, la durée de la persistance de l'influence lumineuse doit être alors beaucoup plus courte, puisque avec les phosphoroscopes dont j'ai fait usage jusqu'ici je n'ai pu la rendre sensible, à moins que sur certains corps l'émission de la lumière n'ait lieu que pendant l'action du rayonnement; en tout cas, il est probable que la phosphorescence et la fluorescence ne diffèrent que par le temps pendant lequel l'impression de la lumière peut se conserver dans les corps.

14°. Les propriétés que présentent le verre et surtout le flint montrent que dans les appareils d'optique cette matière peut agir comme foyer lumineux; les rayons émis en vertu de cette action, quoique très-peu intenses, doivent se mélanger avec ceux qui sont transmis au travers de cette substance.

15°. En faisant passer des décharges électriques dans des tubes contenant de l'air raréfié et dans lesquels on a introduit des matières phosphorescentes, il se produit des effets lumineux très-remarquables pendant le passage de l'électricité et même après ce passage, lesquels permettent de manifester avec une grande intensité les différents phénomènes de phosphorescence que l'on observe habituellement avec la lumière solaire. On a donc, à l'aide de cette disposition, des effets analogues à ceux que l'on observe dans le phosphoroscope, si ce n'est que les décharges électriques remplacent les éclats intermittents que la lumière solaire produit en pénétrant dans ce dernier appareil.

Ce mode d'expérimentation est en outre très-propre à mettre en évidence les propriétés lumineuses des corps qui ne conservent l'impression de la lumière que pendant un temps très-court, puisque alors l'observateur voit les effets produits sur ces corps aussitôt après le passage de chaque décharge, et même quand la durée de la persistance de l'impression lumineuse de ces décharges est inférieure à celles que l'on peut mesurer.

Ces conclusions, qui viennent à l'appui de la théorie des ondulations admise aujourd'hui, prouvent que les vibrations lumineuses, en se transmettant aux corps, forcent les molécules d'un grand nombre d'entre eux à donner des vibrations dont la durée, l'amplitude et la longueur d'onde dépendent non-seulement de leur composition, mais encore de leur état physique.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la murexide; par M. Beilstein (1).

On sait que dans leur travail classique sur l'acide urique MM. Liebig et Wœhler ont émis l'opinion que la substance découverte par Scheele et décrite par Prout sous le nom de *purpurate d'ammoniaque* n'était pas un sel ammoniacal proprement dit, mais plutôt une substance analogue aux amides. Ces éminents chimistes l'ont désignée en conséquence sous le nom de *murexide* et en ont exprimé la composition par la formule

$$C^{12} H^{6} Az^{5} O^{8}.$$

Bientôt après, M. Fritzsche, revenant à l'opinion de Prout, publia un Mémoire où il a décrit divers purpurates obtenus par double décomposition et possédant tous une magnifique couleur. Il a exprimé la composition du purpurate d'ammoniaque par la formule

$$C^{16} Az^{6} H^{8} O^{11}.$$

M. Liebig souleva quelques objections contre cette manière de voir. Il fit remarquer que la murexide peut être obtenue en traitant par l'oxyde d'argent ou de mercure l'uramile, qui ne renferme pas d'ammoniaque, qu'elle est décomposée par l'hydrogène sulfuré sans qu'on puisse découvrir du sulfhydrate d'ammoniaque parmi les produits de la décomposition, etc.

Gmelin dans son classique Traité a proposé les formules

$$C^{16} Az^{5} H^{5} O^{12}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 176 (nouvelle série, tome XXXI), août 1858.

et

$$C^{16}\,Az^{6}\,H^{8}\,O^{12}$$

pour l'acide purpurique et la murexide. Il a envisagé par conséquent la murexide comme du purpurate d'ammoniaque. Gerhardt a adopté cette opinion.

Il m'a paru que cette question tant controversée méritait un nouvel examen.

Le meilleur procédé de préparation de la murexide consiste à traiter l'uramile par l'oxyde de mercure. Je prends 4 parties d'uramile pour 3 parties d'oxyde de mercure. Les analyses que j'ai faites avec la murexide ainsi préparée s'accordent avec la formule

$$C^{16}\,Az^{6}\,H^{8}\,O^{12}$$

proposée par Gmelin. Cette formule rend compte d'une manière satisfaisante des différents modes de formation de la murexide. Ainsi la transformation de l'uramile en murexide est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2\,C^{8}\,Az^{3}\,H^{5}\,O^{6}}_{\text{Uramile.}} + 2\,O = \underbrace{C^{16}\,Az^{6}\,H^{8}\,O^{12}}_{\text{Murexide.}} + 2\,HO.$$

La réaction observée par Gmelin de l'ammoniaque sur l'alloxantine est représentée par l'équation

$$\underbrace{C^{16}\,Az^{4}\,H^{4}\,O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + 2\,Az\,H^{3} = \underbrace{C^{16}\,Az^{6}\,H^{8}\,O^{12}}_{\text{Murexide.}} + 2\,HO.$$

La murexide est du purpurate d'ammoniaque. Ce n'est pas, comme on l'a cru jusqu'ici, un sel neutre, c'est un sel acide. L'acide purpurique qu'il renferme est bibasique. Au moment où il est mis en liberté par un acide, il se dédouble en alloxane, uramile (murexane) et ammoniaque, comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}\,Az^{6}\,H^{8}\,O^{12}}_{\text{Purpurate d'ammoniaque.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{8}\,Az^{2}\,H^{2}\,O^{8}}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{C^{8}\,Az^{3}\,H^{5}\,O^{6}}_{\text{Uramile.}} + Az\,H^{3}.$$

Purpurates. — Le purpurate acide de potasse

$$C^{16} Az^{5} H^{4} K O^{12}$$

a été préparé par la méthode de M. Fritzsche. A 300 degrés il perd 1 atome d'eau basique. Le purpurate acide de soude $C^{16} Az^{5} H^{4} Na O^{12}$ a été préparé en faisant bouillir une solution de murexide avec du nitrate de soude. Il se forme ainsi un sel rouge peu soluble.

En précipitant une solution de murexide avec du chlorure de barium, il se forme un dépôt vert foncé de purpurate acide de baryte $C^{16} Az^{5} H^{4} Ba O^{12}$.

Le chlorure de calcium forme dans la dissolution bouillante de murexide un précipité vert foncé cristallin qui paraît être le purpurate de chaux neutre. Le sel obtenu par M. Fritzsche en précipitant une solution de murexide par une solution acidulée de nitrate d'argent est le purpurate acide d'argent, $C^{16} Az^{5} H^{4} Ag O^{12}$. L'analyse de M. Fritzsche s'accorde très-bien avec cette formule.

J'ai obtenu accidentellement le purpurate d'argent neutre $C^{16} Az^{5} H^{3} Ag^{2} O^{12}$, en ajoutant du nitrate d'argent neutre à une solution saturée à froid de murexide. Au bout de quelques minutes il s'est séparé une poudre fine brun-rouge. Ayant mélangé une solution de murexide avec du nitrate d'argent ammoniacal, j'ai obtenu un précipité violet foncé qui paraît être un sel basique, $C^{16} Az^{5} H^{3} Ag^{2} O^{12} + 4 Ag O$.

Lorsqu'on ajoute à une solution de murexide du nitrate mercureux, il se forme immédiatement un précipité violet complétement insoluble dans l'eau. C'est ce précipité qui paraît se former lorsque la murexide se fixe sur une étoffe. En teinture on mordance avec du sublimé les étoffes sur lesquelles on veut fixer la murexide. On plonge ensuite les étoffes dans un bain d'acide oxalique et d'acétate de soude, et on produit ainsi le ton violet qui caractérise le purpurate mercureux.

Le chlorure de platine et le chlorure d'or changent la couleur de la solution de murexide sans former de précipité.

J'ajoute en terminant que je me suis assuré de l'identité de la murexane et de l'uramile.

Les analyses de MM. Liebig et Wœhler donnent pour ces deux substances la même quantité de carbone et d'hydrogène. Ces analyses ne diffèrent que par la quantité d'azote. Or en analysant la murexane j'y ai trouvé 29,54 p. 100 d'azote. La formule de l'uramile, $C^8 H^5 Az^3 O^6$, en exige 29, 38 pour 100.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur le dégagement de chaleur qui accompagne les changements moléculaires du soufre et de l'iodure de mercure; par M. Rodolphe Weber (1).

On sait que M. Regnault a reconnu qu'à 93 degrés le soufre mou se transforme rapidement en soufre ordinaire avec dégagement de chaleur; M. Mitscherlich a également constaté un dégagement de chaleur dans la transformation rapide du soufre prismatique en soufre octaédrique, qui a lieu lorsqu'on écrase les cristaux ou qu'on les met en contact avec une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone (2). M. Rodolphe Weber a pu démontrer qu'il y a de la chaleur dégagée dans quelques autres des nombreux

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome C, page 127, janvier 1857.

(2) *Annalen de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 124.

changements d'état moléculaire que le soufre est apte à subir.

Le soufre mou, abandonné à lui-même, se transforme, comme on sait, en soufre dur, au bout de quelques semaines. Cette transformation ne paraît pas lui faire entièrement perdre la faculté de dégager de la chaleur aux environs de 100 degrés. Ainsi M. Weber a placé dans une capsule de verre du soufre abandonné à lui-même depuis un mois et paraissant complétement dur, et l'a soumis à l'action de la vapeur d'eau bouillante : la température du soufre s'est élevée spontanément de 1 à 2 degrés au-dessus de celle de la vapeur. Avec du soufre mou récemment préparé l'élévation de température a été de 7°,5. On sait d'ailleurs, par les expériences de M. Deville, que le soufre durci au bout de quelques semaines éprouve encore une nouvelle modification au bout d'un temps très-long, d'où résulte une diminution de la proportion qu'il contient de soufre insoluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre insoluble préparé, soit avec du soufre mou, soit avec du soufre durci, se transforme lorsqu'on le chauffe à 100 degrés et qu'on le laisse ensuite refroidir en une masse compacte cristalline, facilement soluble dans le sulfure de carbone. M. Weber a reconnu qu'il y a dans cette transformation un dégagement très-sensible de chaleur, qui porte jusqu'à 104 ou 106 degrés la température d'une masse de soufre soumise à l'action de la vapeur d'eau bouillante. Le soufre insoluble, préparé avec la fleur de soufre, ne se transforme que lentement en soufre soluble par l'action d'une température de 100 degrés, et cette circonstance ne permet pas d'observer le dégagement de chaleur qui accompagne vraisemblablement cette transformation.

M. Weber a également constaté un dégagement de chaleur sensible dans le changement moléculaire bien connu que présente le bi-iodure de mercure. On sait que ce sel est dimorphe, que ses dissolutions le déposent sous forme de

cristaux rouges appartenant au système tétragonal, qu'on l'obtient par sublimation sous forme de cristaux jaunes appartenant au système rhombique, et que ces cristaux jaunes se transforment spontanément en un assemblage de très-petits cristaux rouges. Cette transformation, toujours assez rapide, s'opère instantanément sous l'influence d'une légère pression. Pour reconnaître dans ce cas une élévation de température, M. Weber a dû prendre les précautions suivantes. Il a commencé par préparer de l'iodure rouge et en le chauffant dans une capsule de verre au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool, il l'a transformé en iodure jaune. Exécutée avec les précautions convenables, en ayant soin de ne jamais chauffer assez pour fondre l'iodure, cette opération a donné une poudre jaune très-fine, non adhérente aux parois du vase. Cette poudre, encore chaude, a été versée dans un mortier d'agate où on l'a laissée refroidir, et au bout de deux à trois heures on en a rempli un tube de verre où plongeait le réservoir d'un thermomètre. Ce tube a été placé dans un tube plus large pour atténuer l'influence des causes extérieures de refroidissement, et en agitant la poudre avec un fil de platine, on a déterminé sa transformation en iodure rouge. L'échauffement du thermomètre a aussitôt accusé un dégagement sensible de chaleur. Avec un poids d'iodure égal à 15 grammes environ, l'élévation de température observée a été de 3°,5.

Mémoire sur le dégagement de lumière qui s'observe dans l'échauffement de quelques substances ; par M. Henri Rose (1).

On sait depuis longtemps que certaines substances minérales, tant naturelles qu'artificielles, étant chauffées à une température convenable, dégagent tout d'un coup une grande quantité de lumière et de chaleur, et que ce déga-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome C, page 311, février 1857.

gement est accompagné d'un changement remarquable dans les propriétés physiques et même dans les propriétés chimiques de la substance. Tel est le cas d'un certain nombre d'oxydes métalliques, particulièrement de l'oxyde de chrome, de la zircone, de l'acide titanique, de l'acide tantalique, des acides du niobium, etc. M. Regnault, dans son deuxième Mémoire sur les chaleurs spécifiques (1), a émis l'hypothèse que cette incandescence serait due à un changement brusque de chaleur spécifique, qui devrait naturellement produire un dégagement sensible de chaleur; à l'appui de cette conjecture il a cité les variations que peut éprouver la chaleur spécifique d'un même corps lorsque son état d'agrégation varie, mais il n'a fait aucune observation directe sur les oxydes dont il s'agit, si ce n'est sur l'oxyde de fer, qui ne présente que rarement et à un très-faible degré le phénomène de l'incandescence. Il a été arrêté en effet par la difficulté qu'on éprouve à chasser toute l'eau d'un oxyde préparé artificiellement sans le calciner au point de produire l'incandescence. Cette difficulté n'existant évidemment pas dans le cas des minéraux anhydres naturels qui sont susceptibles de produire le phénomène de l'incandescence, M. Henri Rose s'est proposé de rechercher si l'hypothèse de M. Regnault se vérifiait pour ces minéraux. Il a examiné à cet effet deux des minéraux les plus remarquables à ce point de vue, la gadolinite et la samarskite.

Gadolinite. — La gadolinite est le minéral dans lequel le phénomène de l'incandescence se montre le mieux et est connu depuis le plus longtemps. M. Scheerer a fait voir depuis plus de quinze ans que la densité de ce minéral était plus grande après qu'avant l'incandescence, et ce résultat a été vérifié par M. Henri Rose sur un très-grand nombre d'échantillons d'origine diverse. Quant à la chaleur spéci-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 188.

fique, la moyenne de douze expériences a donné à M. Rose le nombre 0,142 pour la chaleur spécifique avant l'incandescence, et la moyenne de dix-sept expériences a donné le nombre 0,132 pour la chaleur spécifique après l'incandescence (1). L'hypothèse de M. Regnault est donc confirmée en ce qui concerne la gadolinite; la chaleur spécifique de ce minéral diminue d'environ $\frac{1}{14}$ par l'incandescence.

M. Rose a rendu sensible d'une manière très-simple le dégagement de chaleur qui accompagne l'incandescence de gadolinite. Il a placé quelques fragments de gadolinite dans le réservoir d'une sorte de thermomètre à air en verre très-peu fusible, dont le tube capillaire plongeait dans un liquide, et il a chauffé ce réservoir de manière à produire l'incandescence du minéral qui y était contenu. L'action de la chaleur en dilatant l'air et le chassant de l'appareil a déterminé à travers le liquide où plongeait la tige thermométrique un dégagement de bulles d'air qui a été à peu près uniforme jusqu'à l'instant où l'incandescence s'est produite; à cet instant le dégagement est devenu beaucoup plus rapide de manière à indiquer un dégagement subit et considérable de chaleur; lorsque l'incandescence a cessé, le dégagement de bulles d'air est redevenu uniforme. L'expérience peut se faire également avec l'oxyde de chrome ou l'acide titanique. Toutefois les résultats sont moins évidents qu'avec la gadolinite.

Samarskite (niobate de fer, d'urane et d'yttria). — La samarskite présente le phénomène de l'incandescence spontanée comme la gadolinite, bien qu'à un moindre degré; mais cette incandescence a pour résultat une diminution et

---

(1) Le procédé de mesure de M. Rose n'a rien offert de particulier. Comme il n'avait en vue que de constater une différence et non de prendre des mesures absolues, M. Rose a négligé la correction du refroidissement, il a seulement pris soin de faire toutes les expériences dans des conditions de température à peu près identiques.

non un accroissement de densité, ainsi que M. Henri Rose l'a constaté depuis longtemps. Cette circonstance donnait un intérêt tout particulier à la recherche du changement que peut éprouver la chaleur spécificique de ce minéral par suite de l'incandescence. Ce changement est une diminution comme dans le cas de la gadolinite, mais c'est une diminution bien peu marquée. La moyenne de neuf expériences a donné en effet 0,107 pour valeur de la chaleur spécifique avant l'incandescence, et la moyenne de treize expériences a donné 0,102 pour valeur de la chaleur spécifique après l'incandescence. D'ailleurs le procédé décrit plus haut pour constater le dégagement de chaleur qui peut accompagner l'incandescence n'accuse aucun dégagement sensible dans le cas de la samarskite. L'incandescence de ce minéral paraît donc plutôt analogue au dégagement de lumière qui s'observe dans la transformation de l'acide arsénieux vitreux en acide cristallisé, et qui, d'après M. Henri Rose, s'accomplit sans dégagement de chaleur. Il est digne de remarque que cette transformation de l'acide arsénieux est suivie d'une diminution de densité comme l'incandescence de la samarskite. Y aurait-il entre ces phénomènes une liaison nécessaire? L'incandescence sans dégagement de chaleur serait-elle caractéristique d'une diminution de densité, et l'incandescence avec dégagement de chaleur caractéristique d'un accroissement de densité? Dans le cas de la diminution de densité, la chaleur, au lieu de se dégager, se dépenserait-elle à écarter les molécules les unes des autres? M. Henri Rose indique toutes ces conjectures, mais il s'abstient avec raison de les discuter, faute d'expériences suffisantes.

Annales de Chimie et de Physique, 3e Série, Tome LV. (Janvier 1859)

Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps ;

par M.r Edmond Becquerel.

N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade, 15, Paris.

Gravé par Dulos

Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les Corps; par M. Edmond Becquerel.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade. 15. Paris.

Gravé par Dulos.

MÉMOIRE SUR LES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES,

Par M. J. DUMAS.

Lu à l'Académie des Sciences le 9 novembre 1857 et le 27 décembre 1858.

Les équivalents des corps simples, c'est-à-dire les poids respectifs des particules matérielles dont la combinaison donne naissance à tous les corps de la nature, ont été déterminés pour la plupart par Berzelius avec une telle attention, qu'ils suffisent à tous les besoins de la chimie pratique, même dans des circonstances délicates et compliquées. A leur aide, la vraie formule des corps composés se manifeste toujours, et ils ne laissent aucune hésitation dans l'esprit de celui qui les emploie pour remonter des résultats bruts d'une analyse à leur expression symbolique.

Le carbone seul constituait à cet égard une exception considérable. Son équivalent, évalué trop haut, rendait incertaines ou même fausses les formules de tous les corps de la chimie organique, riches en carbone, dont les analyses avaient été exactement conduites. Sa rectification ayant été suivie d'un remaniement de ces formules, rien n'indique aujourd'hui dans les recherches nombreuses dont les matières organiques sont l'objet, que les éléments des calculs adoptés pour leur interprétation laissent à souhaiter du côté de la précision.

Il semblerait, par conséquent, peu nécessaire de revenir désormais sur un sujet épuisé, si ce n'est pour faire connaître les équivalents de quelques corps nouvellement découverts ou pour rectifier certains équivalents en petit nombre dont la détermination aurait été opérée d'abord au moyen de substances d'une pureté douteuse.

Cependant j'ai cru qu'il pouvait être profitable aux inté-

rêts de la science d'entreprendre une révision générale des équivalents des corps simples. Elle m'occupe depuis longtemps et elle ne sera certainement pas terminée avant la fin de l'année prochaine. Il faut de longues heures de travail et de grands efforts d'attention, en effet, pour se procurer les matières variées qu'une telle recherche exige, pour les analyser afin de s'assurer qu'elles sont parvenues à l'état de pureté indispensable en pareil cas, et pour les soumettre enfin aux épreuves d'où l'on tire la détermination précise de l'équivalent qu'elles sont destinées à faire connaître.

Si j'ai cru cette révision nécessaire, c'est que les chiffres exacts qui représentent les équivalents des corps simples ne sont pas seulement utiles au manufacturier qui y trouve la règle et la critique des opérations de sa fabrique, au chimiste qui les emploie pour traduire ses analyses en formules, au physicien qui en a fait la véritable unité de poids sous laquelle les propriétés des corps sont devenues comparables, c'est que de plus ces chiffres semblent encore ouvrir à la philosophie naturelle, par les rapports singuliers qui s'y révèlent, de nouveaux et profonds horizons.

Berzelius, qui a fait de cette question l'objet des expériences et des méditations de toute sa vie, était resté convaincu que les chiffres représentant les équivalents des corps simples n'avaient entre eux que des rapports fortuits, lesquels même s'évanouissaient le plus souvent à mesure que l'expérience, mieux interrogée, permettait à l'observateur de serrer de plus près les valeurs véritables de chaque équivalent.

Au contraire, un chimiste anglais, le Dr Prout, signalait, il y a longtemps, une relation singulière qui se manifeste entre ces chiffres si disparates au premier abord, et montrait que, l'équivalent de l'hydrogène étant pris pour unité, ceux des corps simples les plus connus s'expriment généra-

lement par des nombres entiers, et même le plus souvent par des nombres peu élevés.

En outre, on a reconnu que certains équivalents, ceux des corps les plus analogues par leurs propriétés, sont quelquefois égaux, ou qu'ils paraissent du moins être liés entre eux par des rapports très-simples, tels que celui de 1 : 2.

On a reconnu de plus que, si l'on considère trois corps très-rapprochés les uns des autres par leurs allures chimiques, l'équivalent du corps intermédiaire paraît être assez souvent représenté par la moyenne exacte du poids des équivalents des deux éléments extrêmes.

Enfin, ayant été amené, en 1851, dans une séance de l'Association britannique pour l'Avancement des Sciences, à exprimer mon sentiment sur la cause même de ces relations, que j'avais souvent signalées à l'intérêt des chimistes, je fis voir que, d'après la comparaison des chiffres obtenus pour représenter les équivalents des éléments simples proprement dits, il était permis de penser que ces chiffres seraient engendrés suivant des lois semblables à celles qu'une étude attentive fait découvrir dans la génération des équivalents des éléments composés ou radicaux de la chimie organique.

Ainsi deux opinions sont en présence :

L'une, qui semble avoir été suivie par Berzelius, conduit à envisager les corps simples de la chimie minérale comme des êtres distincts, indépendants les uns des autres, dont les molécules n'ont rien de commun, sinon leur fixité, leur immutabilité, leur éternité. Il y aurait autant de matières distinctes qu'il y a d'éléments chimiques.

L'autre permet de supposer, au contraire, que les molécules des divers corps simples actuels pourraient bien être constituées par la condensation d'une matière unique, telle que l'hydrogène, par exemple, en acceptant toutefois bien entendu comme vraie la relation observée par le Dr Prout et même comme fondé le choix de son unité.

Celle-ci conduirait à admettre que des quantités semblables de cette matière unique pourraient, par des arrangements différents, constituer des éléments ou radicaux de même poids, mais doués de propriétés distinctes.

Elle ne répugnerait pas à envisager la molécule d'un radical intermédiaire entre deux autres radicaux appartenant à une même famille comme étant produite par l'union de deux demi-molécules des radicaux extrêmes.

Enfin elle assimilerait par leur constitution présumée les radicaux supposés simples de la chimie minérale aux radicaux composés de la chimie organique dont la constitution est connue, les premiers différant toutefois des seconds par une stabilité infiniment plus grande et telle, que les forces dont la chimie dispose aujourd'hui seraient insuffisantes pour en opérer le dédoublement.

Ces problèmes, qui peuvent assurément être rangés parmi les plus élevés que la chimie ait à se proposer et à résoudre, sont-ils abordables à l'aide des nombres réunis avec tant de persévérance et de talent par Berzelius? Je ne le pense pas. J'ai souvent essayé, comme M. Josiah Cooke l'a fait de son côté, de les comparer, de les combiner et de les discuter avec l'espoir d'en tirer avec certitude une conclusion quelconque, et je n'ai pu en faire sortir autre chose que le doute. Si quelques-uns des équivalents pouvaient se classer, sans corrections, dans un petit nombre de séries comme des termes liés entre eux par d'incontestables relations numériques, il en est d'autres, et ce sont précisément les mieux connus, pour lesquels toute tentative de ce genre restait sans résultat.

Je n'osais donc ni regarder comme vains et fortuits des rapports remarquables par leur précision, leur simplicité et leur fréquence, ni considérer comme générale une loi sujette aux plus graves et aux plus importantes exceptions. Restait dès lors à prendre le seul parti d'accord avec la philosophie des sciences expérimentales, c'est-à-dire, comme

je l'avais proposé à Ipswich, décomposer le problème général en questions spéciales assez circonscrites pour en devenir susceptibles d'être traduites en expériences et d'être soumises à l'épreuve décisive de l'observation directe, au jugement impartial de la balance.

Ce sont les résultats de ces études détachées d'un ouvrage plus étendu, que je viens présenter à l'Académie.

Première question. — *Les équivalents de tous les corps simples sont-ils des multiples de celui de l'hydrogène par des nombres entiers?*

Deux équivalents font exception d'une manière remarquable à la règle de Prout : ce sont ceux du chlore parmi les métalloïdes et du cuivre parmi les métaux. Il peut arriver, en effet, que pour une substance rare une première approximation ait fourni d'abord un équivalent fractionnaire et qu'une étude plus attentive ramène plus tard celui-ci à un nombre entier. Un premier essai pèche souvent pour avoir été effectué soit sur une substance encore impure, soit par une méthode d'une précision insuffisante, soit sur des quantités de matière trop faibles. Il n'y a donc lieu d'en rien conclure contre l'existence des rapports que la règle de Prout tend à généraliser. Mais en ce qui concerne le chlore et le cuivre, et surtout à l'égard du premier de ces corps, les épreuves ont été si nombreuses, les méthodes si correctement choisies et les expériences si souvent dirigées en vue expresse de résoudre la question que je viens de poser, qu'on pouvait considérer une tentative nouvelle comme n'étant pas absolument nécessaire.

Cependant l'équivalent du chlore devait entrer dans beaucoup de mes déterminations comme moyen de contrôle, et il m'a paru indispensable de le vérifier par les mêmes méthodes qui devaient être mises à profit plus tard pour d'autres corps. En conséquence, j'ai suivi la marche sui-

vante pour le relier plus directement encore à celui de l'hydrogène.

L'hydrogène étant pris pour unité :

L'oxygène est représenté par 8, ainsi que je l'ai démontré par la synthèse de l'eau;

Le carbone est représenté par 6, ainsi que je l'ai démontré par la synthèse de l'acide carbonique dans un travail fait de concert avec M. Stas;

L'azote est représenté par 14; je l'établis par la combustion de l'ammoniaque et par celle du cyanogène, en m'appuyant sur les équivalents déjà déterminés de l'hydrogène et du carbone.

L'argent est dès lors représenté par 108. Les expériences si parfaites sur la composition du nitrate d'argent effectuées par M. de Marignac ne laissent aucun doute à cet égard. Il suffit de les calculer en prenant 14 pour l'équivalent de l'azote et 8 pour celui de l'oxygène.

En effet, cinq expériences où il a été converti 463,607 d'argent en chlorure donnent en moyenne 107,91 pour l'équivalent de ce métal. Mais, si l'on considère l'imparfaite dessiccation du nitrate comme la principale cause d'erreur à redouter en pareil cas, on peut croire que les expériences où l'argent a fourni le moins de nitrate sont les plus rapprochées de la vérité.

Or, celles-ci donnent 107,96 et 107,98 pour l'équivalent de l'argent, c'est-à-dire sensiblement 108.

Équivalent du chlore.

Ceci admis, j'ai cherché combien 108 d'argent exigeaient de chlore pour se convertir en chlorure d'argent. A cet effet, j'ai placé dans un tube de verre effilé par un bout, *Pl. III, fig.* 2 et *G*, l'argent pur en grenailles, qu'il s'agissait de chlorurer. J'ai dirigé dans le tube un courant de chlore pur et sec, et j'ai déterminé par une chaleur convenable la

combustion de l'argent dans le chlore et la fusion du chlorure d'argent formé.

Dans une telle expérience, il n'y a, comme on voit, que trois pesées à effectuer : 1° celle du tube vide d'air; 2° celle du tube vide d'air contenant l'argent; 3° celle du tube vide d'air contenant le chlorure d'argent.

Au moyen d'un robinet qui s'ajuste au tube, on peut le vider d'air et le peser en cet état. J'emploie comme tare un tube semblable au premier et qui lui fait équilibre. L'argent et le chlorure d'argent sont ainsi pesés dans le vide et on en obtient le poids absolu.

Enfin, pour se mettre à l'abri de ces causes d'erreur constantes, qui, les circonstances étant identiques, exercent une influence toujours la même et conduisent à des résultats qui n'en sont pas moins inexacts quoique toujours semblables, j'ai évité de faire usage d'un même poids d'argent pour chacune de mes expériences. Dans la première j'ai opéré environ sur 5 grammes, dans la deuxième sur 10 et dans la troisième sur 20. Cet artifice, dont je recommande de nouveau l'emploi aux chimistes pour toutes les expériences délicates, est le plus sûr que je connaisse pour découvrir et mettre en évidence les causes d'erreur constantes que renferme une expérience donnée. Ce n'est pas assez pour être sûr d'un nombre que de le voir se reproduire par l'emploi identique des moyens qui l'ont fourni; il faut le retrouver encore lorsqu'on emploie des quantités de matière dissemblables ou même des procédés différents.

J'ai adopté le procédé décrit plus haut, pour éviter l'erreur due à la solubilité du chlorure d'argent dans les nitrates. Quoique faible et négligeable en général, elle pouvait expliquer toutefois comment 100 d'argent, au lieu de donner 132,870 de chlorure, n'en ont produit par voie humide que 132,854 dans les expériences les mieux conduites.

L'argent destiné à être converti en chlorure étant placé dans le tube incliné chauffé au rouge naissant à travers

lequel passe un courant de chlore sec, on voit le chlorure à mesure qu'il se produit entrer en fusion et s'écouler dans la partie inférieure du tube. L'expérience terminée et le tube refroidi, celui-ci est vidé d'air, puis pesé.

	Argent.	Chlorure.	Equiv. du chlore.
I.	9,954	13,227	35,512
II.	19,976	26,542	35,499

Si ces expériences sont exactes, il faut en conclure que lorsqu'on opère par voie humide, on est généralement exposé à perdre environ $\frac{1}{10000}$ du chlorure d'argent qu'on a précipité.

108 grammes d'argent ont donc exigé pour se convertir en chlorure 35^{gr},5 de chlore.

Ce chiffre est d'accord avec les déterminations anciennes de Wenzel et de Berzelius, ainsi qu'avec les expériences plus récentes et si parfaites de M. Pelouze, de M. Maumené et de M. de Marignac. Par la simplicité du moyen employé pour l'obtenir, il écarterait toutes les objections, s'il en était resté après les travaux des savants que je viens de citer.

La loi de Prout n'est donc pas générale : elle ne s'applique pas au chlore.

Les expériences que j'ai faites sur le cuivre, soit en réduisant le bioxyde de cuivre, soit en transformant le cuivre en sulfure de cuivre, placent l'équivalent du cuivre entre 31,5 et 32, vers 31,75; mais les résultats ne sont pas encore assez concordants pour qu'on puisse les regarder comme définitifs. Celles que j'ai faites sur le barium, le manganèse, le cobalt, le nickel et le plomb rangent ces métaux parmi les corps qui suivent la même loi que le chlore.

On verra plus loin que l'aluminium, le zinc, le strontium et le sélénium appartiennent à une autre série et qu'il faudrait doubler leur équivalent pour qu'il fût un multiple exact de 0,5. C'est-à-dire qu'il existe au moins six corps

dont il faut doubler l'équivalent pour qu'il devienne un multiple exact de l'hydrogène par un nombre entier, et qu'il en est au moins quatre dont l'équivalent doit être quadruplé pour qu'il acquière cette propriété.

La suite de cet exposé fera voir que les autres corps simples que j'ai eu l'occasion d'étudier semblent rentrer au contraire généralement sans difficulté dans la loi de Prout et qu'ils fournissent presque tous des équivalents exactement multiples de celui de l'hydrogène.

Il suffirait cependant qu'une seule exception eût été signalée pour qu'on ne dût pas se borner à examiner dans chaque cas particulier si les résultats obtenus dans la détermination d'un équivalent se rapprochent plutôt de tel nombre entier que du nombre entier qui le précède ou de celui qui le suit. Or, comme ces exceptions sont nombreuses, il est évidemment nécessaire de s'assurer avec attention dans tous les cas, que ces résultats ne convergent pas plutôt vers un nombre fractionnaire que vers un nombre entier.

On trouvera plus loin les résultats relatifs au nickel, au cobalt et au manganèse; mais comme il s'agit d'établir le principe lui-même, et que les expériences très-variées que j'ai effectuées sur le barium ne peuvent laisser aucun doute à cet égard, vu leur accord avec celles de Berzelius et de M. Pelouze, ainsi qu'avec celles que M. de Marignac vient de publier, je les placerai à côté de celles qui avaient le chlore pour objet.

Équivalent du barium.

Les expériences de M. Salvétat, confirmées par des expériences plus récentes effectuées à l'École Normale, assignaient au barium 68 pour équivalent. Les dernières avaient été effectuées au moyen de la décomposition du carbonate de baryte par la silice. Je n'ai jamais pu rencontrer pour mon compte un équivalent aussi faible. Mes pro-

pres expériences donnent 68,45 comme limite inférieure à cet équivalent, et elles s'accordent en général à le placer plus haut. Je les ai variées et multipliées à l'infini, non en vue de reconnaître si l'équivalent du barium devait être abaissé à 68, ce qui semble peu probable, mais pour m'assurer si les écarts qu'elles présentaient étaient ou non de nature à autoriser l'adoption du chiffre 68,5.

Du nitrate de baryte bien cristallisé a été dissous et mis en contact avec une dissolution de baryte faite avec des cristaux d'hydrate de baryte. Le nitrate filtré a été converti en chlorure par l'acide chlorhydrique pur. On a évaporé la liqueur et on a repris le résidu plusieurs fois par l'acide chlorhydrique bouillant, de manière à convertir le nitrate en chlorure jusqu'à la dernière trace et à dissoudre les chlorures étrangers au chlorure de barium dont l'acide chlorhydrique pouvait se charger. Enfin, le chlorure a été chauffé dans des nacelles de platine à une bonne chaleur rouge pendant quelques heures au milieu d'un courant d'acide chlorhydrique.

Après le refroidissement, le chlorure avait toujours l'aspect d'un verre dévitrifié ou plutôt de l'acide stéarique.

On s'était assuré par des expériences directes que le chlorure de barium fondu dans l'air prend une réaction alcaline très-prononcée et qu'on ne peut conséquemment pas en faire usage sous cette forme pour déterminer l'équivalent du barium.

Voici le résultat de mes expériences sur la décomposition du chlorure de barium par le nitrate d'argent :

Chlorure produit avec le sulfate naturel d'Auvergne.

I.	1,7585	de chlorure de barium exigent	1,826	d'argent.
II.	3,842	»	3,988	»
III.	2,1585	»	2,2405	»
IV.	4,0162	»	4,168	»

Elles donnent pour l'équivalent du barium :

I......	68,50
II.....	68,54
III....	68,54
IV.....	68,56

Chlorure obtenu en grand par M. Kuhlmann.

Le chlorure de barium préparé dans la fabrique de M. Kuhlmann sur une grande échelle était en cristaux volumineux.

On l'a dissous et on en a précipité des traces de plomb par le sulfure de barium pur. Après l'avoir évaporé à sec, on l'a redissous et on a rendu la dissolution fortement alcaline par l'addition de l'eau de baryte. On a évaporé de nouveau à sec. La dissolution de ce produit a été filtrée, puis précipitée par l'acide chlorhydrique. Le chlorure ainsi obtenu a été dissous enfin et on l'a fait cristalliser avant de le fondre dans le gaz acide chlorhydrique.

					Equiv.
V.	1,6625	de chlor. de bar. exigent	1,727	d'argent	68,47
VI.	2,4987	»	2,5946	»	68,50
VII.	3,4468	»	3,579	»	68,51
VIII.	4,0822	»	4,2395	»	68,49
IX.	4,2062	»	4,3683	»	68,49
X.	4,4564	»	4,629	»	68,49
XI.	8,6975	»	9,031	»	68,51

Chlorure obtenu au moyen du carbonate artificiel pur.

Un échantillon du carbonate de baryte très-pur employé à l'École Normale pour les expériences qui avaient donné 68 pour l'équivalent du barium, a été converti en chlorure et précipité par l'acide chlorhydrique. Il a donné les résultats suivants :

						Équiv.
XII.	2,2957	de chlor. de bar. exigent	2,3835	d'arg.	68,52
XIII.	4,1372	»	4,293	»	68,58
XIV.	4,2662	»	4,430	»	68,50
XV.	4,4764	»	4,647	»	68,53
XVI.	5,6397	»	5,852	»	68,52

On peut certainement conclure de ces expériences que si on représente l'équivalent du barium par 68,5, on ne s'éloigne sensiblement ni des résultats qu'elles fournissent, ni de la vérité.

Si les expériences effectuées avec le carbonate de baryte ont donné à M. Salvétat un équivalent plus faible, il faut l'attribuer sans doute à la difficulté qu'on éprouve à se procurer du carbonate de baryte absolument sec, et à l'impossibilité où l'on est de tenir compte de l'eau qui se dégage dans des expériences effectuées au creuset.

La loi de Prout n'étant pas confirmée dans son expression absolue, les équivalents des corps simples n'étant pas tous des multiples de celui de l'hydrogène par un nombre entier, faut-il en conclure que Prout n'avait inscrit dans l'histoire de la science qu'une illusion et non une vérité?

Telle n'est pas mon opinion. Prout avait reconnu : 1° que les équivalents des corps simples comparés à une certaine unité se représentaient par des nombres entiers; 2° que cette unité paraissait être l'hydrogène, c'est-à-dire le corps dont l'équivalent est le plus léger jusqu'ici.

La première partie de la loi de Prout, à mon avis, demeure toujours vraie. Les équivalents des corps simples sont tous des multiples par un nombre entier d'une certaine unité; seulement, ainsi que l'a déjà remarqué M. de Marignac, dont j'interprète la pensée, cette unité pour le chlore, le barium, le manganèse, le cobalt, le nickel serait représentée par un corps inconnu dont l'équivalent aurait un poids égal à la moitié de celui de l'hydrogène. En doublant les équivalents de l'aluminium,

du zinc et du strontium, on serait même dispensé de placer l'unité plus bas, si rien d'autre n'y obligeait.

Or, lorsque l'on voit que la plupart des éléments les mieux étudiés ont des équivalents représentés par des nombres entiers, il semble naturel de placer l'unité plus bas pour faire rentrer les corps exceptionnels dans la règle, et non de nier l'existence d'une règle que tant d'exemples confirment.

Nous dirons donc *que les équivalents des corps simples sont souvent des multiples par des nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène pris pour unité; que néanmoins lorsqu'il s'agit du chlore, du barium, du manganèse, du nickel, du cobalt et du plomb, aussi bien que du double équivalent de l'aluminium, du zinc et du strontium, l'unité à laquelle il convient de les comparer est égale à 0,5 seulement de l'équivalent de l'hydrogène.*

Deuxième question. — *Existe-t-il des corps simples dont les équivalents soient entre eux en poids comme 1 : 1, ou comme 1 : 2?*

La réponse à cette question ne semble pas douteuse quand on jette un coup d'œil sur une Table d'équivalents; mais il est si facile de faire naître de tels rapports ou de les détruire en diminuant ou augmentant un peu les équivalents qui les présentent, sans sortir des limites indiquées par l'incertitude ordinaire des résultats de l'expérience, qu'on ne saurait en réalité le plus souvent rien conclure avec sécurité de cette comparaison.

Pour le prouver, je n'ai qu'à faire connaître à l'Académie les faits que j'ai observés au sujet du molybdène et du tungstène.

Ces deux corps simples passent pour avoir des équivalents tellement près de réaliser le rapport de 1 : 2, que jusqu'à ces derniers temps la seule hésitation à leur égard

consistait à savoir s'il fallait les représenter par 46 et 92, ou par 47 et 94.

Comme il me semblait facile d'obtenir en quantité considérable et à l'état pur l'acide molybdique et l'acide tungstique, nécessaires à ces déterminations, et qu'ils sont réductibles l'un et l'autre par l'hydrogène, je choisis d'abord ces deux corps comme base de la vérification que j'avais en vue. Je ne savais pas quelles difficultés m'attendaient, en ce qui concerne le tungstène, dans ces expériences qui m'ont occupé pendant bien des mois, et que j'ai dû répéter sous toutes les formes avant d'en avoir écarté toute cause d'erreur apparente.

Équivalent du molybdène.

En ce qui concerne le molydène, je n'avais rencontré aucun embarras sérieux. L'acide molybdique préparé au moyen du sulfure naturel de molybdène, soumis au grillage dans un courant de gaz oxygène, était en magnifiques cristaux de plusieurs centimètres de long. Il était pesé dans une nacelle de porcelaine non vernie. On en commençait la réduction par l'hydrogène dans un tube de verre à basse température afin d'éviter toute sublimation de l'acide molybdique; on la terminait dans un tube de porcelaine non verni, à la chaleur rouge, d'un bon fourneau à réverbère, continuée jusqu'à ce que le molybdène resté dans la nacelle eût cessé depuis plusieurs heures de perdre de son poids.

Je n'ai jamais vu le molybdène ainsi réduit revêtir l'apparence métallique. Il se présente toujours sous l'aspect d'une matière grise, amorphe, terne, conservant la forme des cristaux qui l'ont fournie, mais facile à réduire en poussière. En un mot, le molybdène réduit semble bien plus rapproché des corps non métalliques qu'il ne l'est des métaux proprement dits.

L'équivalent du molybdène, déterminé au moyen de trois

échantillons distincts d'acide molybdique, s'est toujours montré égal à 48.

				Équiv.
0,448	d'acide molybdique donnent	0,299	de molybdène	48,1
0,484	»	0,323	»	48,1
0,484	»	0,322	»	47,7
0,498	»	0,332	»	48,0

Un autre échantillon d'acide molybdique préparé de la même manière que le précédent a donné les résultats suivants :

0,559	d'acide molybdique donnent	0,373	de molybdène	48,1

Enfin, un nouvel échantillon un peu moins blanc que les précédents a donné :

0,388	»	0,258	»	47,6

La moyenne de ces expériences donnerait 47,93, et si on se bornait aux cinq premières, la sixième étant écartée en raison de la teinte légèrement grise de l'acide, on aurait 48,0 exactement.

Mais je me garderai de dire qu'il y ait là un argument sérieux pour établir que cet équivalent soit un multiple exact de celui de l'hydrogène par un nombre entier. Les expériences ne pouvant s'effectuer que sur des quantités très-limitées de matière, on n'en peut rien conclure quant à l'exactitude absolue de ce rapport.

Équivalent du tungstène.

Le tungstène m'a donné d'abord les résultats les plus discordants. Je préparais l'acide tungstique destiné à la réduction au moyen de la calcination ménagée du tungstate d'ammoniaque ; mais lorsque j'avais obtenu un acide tungstique teinté de vert, c'est en vain que je le soumettais au rouge pendant quelques heures à l'action d'un courant d'oxygène, ou à celle d'un courant de vapeur nitreuse : je n'en modifiais pas la nuance, et l'équivalent était bien plus

élevé que lorsque j'opérais sur de l'acide tungstique d'un jaune doré.

Pour avoir un acide tungstique constant, il faut éviter de l'exposer à aucune cause de réduction pendant sa préparation; car une fois soumis à une réduction partielle, on ne peut, à moins de le convertir de nouveau en tungstate, le ramener à l'état d'acide tungstique.

Si on veut l'extraire du tungstate d'ammoniaque par calcination, il est indispensable que ce sel soit en cristaux bien distincts et volumineux. S'il est en prismes déliés et soyeux, il y aura toujours çà et là dans la masse des taches vertes, indices certains d'une réduction partielle, quelque soin qu'on ait pris d'étaler le sel en couche mince et quelque variées qu'aient été les circonstances et la température de la décomposition.

Avec du tungstate d'ammoniaque en prismes bien distincts, on obtient au contraire un acide tungstique d'un jaune un peu orangé tout à fait uniforme, pourvu que la calcination ait lieu par petites quantités, en couches minces dans une capsule de porcelaine à fond plat, placée d'abord à l'entrée de la moufle d'un fourneau de coupelle. On termine la préparation en portant l'acide au fond de la moufle et en l'y maintenant au rouge jusqu'à ce qu'il ait perdu les dernières traces d'ammoniaque.

On peut aussi décomposer le tungstate d'ammoniaque au moyen du chlore. On lave le précipité d'acide tungstique hydraté ainsi obtenu avec de l'eau chargée de chlore d'abord, puis avec de l'eau acidulée par l'acide azotique; enfin on le dessèche dans le ballon où il a été produit. On termine la préparation en le chauffant au rouge dans une capsule de porcelaine au fond de la moufle comme dans le cas précédent.

Les chimistes qui avaient essayé de réduire l'acide tungstique au moyen de l'hydrogène, s'étaient toujours servis de nacelles en platine pour y déposer leur acide. J'ai vu que

le tungstène réduit s'unit au platine, le rend cristallin, gris, aigre et cassant. On peut réduire en poudre le platine qui a été soumis à cette action. J'ai dû renoncer à l'emploi du platine.

A son tour la porcelaine vernie favorise la réduction de l'acide tungstique en un oxyde qui s'attache au vernis et qui résiste à l'action ultérieure de l'hydrogène. Il a fallu proscrire l'emploi des nacelles de porcelaine vernie et même celui des tubes ordinaires, et faire fabriquer exprès pour ces expériences des nacelles et des tubes en biscuit.

Enfin l'acide tungstique, qui est fixe, jouit d'une mobilité purement mécanique bien plus difficile à maîtriser que la volatilité de l'acide molybdique. Quand on soumet l'acide tungstique à l'action d'un courant même très-lent de gaz hydrogène dans un tube de porcelaine rouge, on trouve que le tungstène entraîné par la vapeur d'eau qui se forme est venu colorer en gris les parois du tube jusqu'à 20 ou 30 centimètres de la nacelle. On n'évite ce danger qu'autant que l'on commence la réduction dans un tube de verre à une température qui, très-basse d'abord, est portée ensuite au degré où le verre se ramollit. On termine la réduction dans le tube de porcelaine non vernie; ce tube doit rester incolore; il doit en être de même des bords et du dehors de la nacelle. Dès qu'il en est autrement, il y a eu transport de tungstène, et on ne peut plus compter sur les résultats obtenus.

Après avoir écarté successivement toutes ces causes d'erreur, j'ai obtenu 92 pour l'équivalent du tungstène d'une manière trop constante pour qu'il puisse rester le moindre doute sur l'exactitude de ce chiffre.

Acide tungstique du tungstate d'ammoniaque par la chaleur.

I.	2,784	d'ac. tungstiq. donnent	2,208	de tungstène	92,00
II.	2,994	»	2,373	»	91,71
III.	4,600	»	3,649	»	92,08

Acide tungstique par le tungstate d'ammoniaque et le chlore.

IV.	0,985	d'ac. tungstiq. donnent	0,781	de tungstène	91,88
V.	0,917	»	0,727	»	91,81

Acide tungstique du tungstate d'ammoniaque par la chaleur.

VI.	0,917	d'ac. tungstiq. donnent	0,728	de tungstène	92,40
VII.	1,717	»	1,362		92,08
VIII.	2,988	»	2,370		92,04

Dans plusieurs de ces expériences, le tungstène a été chauffé après sa complète réduction pendant vingt à trente heures dans le courant de gaz hydrogène à une chaleur presque blanche, sans variation de poids.

Ainsi le molybdène et le tungstène, unis par l'étroite analogie de toutes leurs propriétés chimiques, par les rapports non moins complets de leurs propriétés physiques, deux corps dont les densités sont dans le rapport de 1 : 2, dont les volumes atomiques sont identiques, qui, en un mot, semblaient faits pour servir de type à tous les corps signalés comme ayant des équivalents en rapport simple, ont pour équivalents 48 et 92, nombres entre lesquels aucun rapport simple ne saurait s'établir.

Les chimistes qui ont admis un rapport simple entre ces deux corps ont pris, comme on l'a dit plus haut, tantôt 46 et 92, tantôt 47 et 94 pour leurs équivalents respectifs; or, comme l'équivalent du tungstène ne paraît pas s'élever au delà de 92, il faudrait que celui du molybdène descendît à 46, tandis qu'il se maintient à 48.

Faut-il conclure de cette discussion, néanmoins, que des rapports simples du genre de ceux que l'on admettait entre le molybdène et le tungstène ne peuvent jamais exister? Je ne le pense pas.

Équivalent du soufre.

En effet, l'oxygène étant représenté par 8, le soufre est représenté par 16, par exemple.

Berzelius, il est vrai, toujours un peu disposé à nier systématiquement l'existence de rapports semblables, considère l'équivalent du soufre comme représenté par 16,10 ou 16,06, d'après des expériences qui lui sont propres et qui, étant postérieures à celles qui ont été effectuées pour la rectification de l'équivalent du carbone, ont été dirigées en vue de contrôler la règle du D[r] Prout.

Cependant ayant ramené le problème à la simplicité la plus grande qu'on puisse lui donner, j'ai probablement pu me rapprocher davantage de la vérité. J'ai cherché en effet combien 5, 10, 30 grammes d'argent pur exigeaient de soufre pour se convertir en sulfure. J'ai opéré la conversion de l'argent en sulfure au moyen d'un soufre distillé trois fois, puis dissous et cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone, enfin lavé avec une petite quantité de ce même sulfure.

Vingt grammes de ce soufre brûlés dans une capsule de porcelaine ne laissaient pas de résidu appréciable à la balance.

L'argent était placé dans un tube incliné contenant le soufre, *Pl. III, fig.* 2 et *G,* qui, après avoir été fondu, était dirigé en vapeur sur l'argent chauffé au rouge. L'argent brûle dans le soufre gazeux et se convertit en sulfure d'argent. Pour se débarrasser de l'excès de soufre, on fait bouillir celui-ci, tout en dirigeant à travers le tube un courant d'acide carbonique sec.

Enfin on fait le vide dans le tube et on le pèse.

Voici le résultat de mes expériences, en excluant de la moyenne celles qui ont été effectuées sur 5 grammes d'argent. Elles avaient surtout pour but d'étudier le procédé et d'en régler l'exécution.

					Équivalents
9,9393	d'argent prennent	1,473	de soufre.		16,006
9,962	»	1,4755	»		15,998
30,637	»	4,546	»		16,025
30,936	»	4,586	»		16,010
30,720	»	4,554	»		16,010
112,1943		16,6345			80,049
			Moyenne...		16,0098

Le sulfure d'argent obtenu était toujours cristallisé et parfaitement homogène.

Il est impossible de douter, d'après le résultat de ces expériences, que si on représente l'oxygène par 8, le soufre doive l'être par 16. Il existe donc entre ces équivalents le rapport simple de 1 : 2, dont la chimie organique nous offre de si nombreux exemples, et qui reparaît toutes les fois qu'on rencontre deux corps isomères dont l'un dérive de la condensation en une seule molécule de deux molécules de l'autre.

Ainsi il existe des corps simples dont les équivalents sont entre eux exactement dans le rapport de 1 : 2.

Il en existe en outre dont les équivalents sont tout à fait semblables : tel semble le cas du cobalt et du nickel.

Équivalent du cobalt.

On a dissous dans l'eau régale du cobalt métallique parfaitement pur. La liqueur a été évaporée en y maintenant un excès permanent d'acide chlorhydrique. Le chlorure de cobalt obtenu a été chauffé au rouge dans un courant de gaz chlorhydrique. Comme on l'obtenait toujours en lamelles bleues très-pâles, on a recommencé une nouvelle préparation avec un métal d'une autre origine, et on a terminé l'opération en soumettant ce chlorure à l'action du vide sec, le tube qui le contenait étant maintenu chaud. Le résultat a été le même.

I.	2,352	de chlor. de cobalt exigent	3,9035	arg. métallique.
II.	4,210	»	6,990	»
III.	3,592	»	5,960	»
IV.	2,492	nouvelle préparation.	4,1405	»
V.	4,2295	»	7,0255	»

Les expériences qui précèdent donneraient pour l'équivalent du cobalt les nombres suivants :

I.	29,57
II.	29,54
III.	29,59
IV.	29,50
V.	29,51

Il n'y a donc rien à changer à l'équivalent du cobalt, et il vient s'ajouter à ceux qui paraissent être représentés par des multiples de 0,5 de l'équivalent d'hydrogène.

Équivalent du nickel.

Du nickel métallique fondu en lingots a été dissous dans l'eau régale. Le liquide, évaporé plusieurs fois et repris à chaque fois par l'acide chlorhydrique, a laissé un chlorure qu'on a évaporé à sec. On l'a chauffé dans la nacelle de platine qui a servi à le peser pendant douze heures à une chaleur rouge sous l'influence d'un courant de gaz chlorhydrique.

I. 0^{gr},9123 de ce chlorure ont exigé pour leur décomposition 1,515 d'argent métallique.

Deux nouvelles nacelles du même chlorure ont été soumises à une action plus prolongée de l'acide chlorhydrique au rouge, le séjour dans ce gaz ayant été soutenu pendant vingt-quatre heures.

II. 2^{gr},295 de ce chlorure de nickel ont exigé 3,8115 d'argent métallique.

III. $3^{gr},290$ de ce chlorure de nickel ont exigé 5,464 d'argent métallique.

On a préparé un nouveau chlorure en dirigeant du chlore sec sur du nickel spongieux parfaitement pur. Celui-ci s'est converti en une masse de chlorure de nickel volatil et cristallisé sans laisser la moindre trace de résidu. On a soumis à l'analyse ce chlorure tout récent sans autre apprêt.

IV. $1^{gr},830$ de ce nouveau chlorure ont exigé 3,041 d'argent.

V. $3^{gr},001$ de ce nouveau chlorure ont exigé 4,987 d'argent.

Dans toutes ces expériences on a été obligé d'employer de l'eau presque bouillante pour dissoudre le chlorure de nickel; l'eau froide l'attaque trop lentement et trop imparfaitement. Mais avant de terminer la précipitation on a toujours laissé le liquide au repos pendant vingt-quatre heures, et il se trouvait conséquemment ramené à la température ordinaire lors de l'essai final.

En résumé, on a obtenu pour l'équivalent du nickel :

I.	29,52
II.	29,53
III.	29,53
IV.	29,49
V.	29,49
Moyenne. .	29,514

L'équivalent du nickel demeure donc représenté par le nombre déjà admis. De plus, si mes expériences sont exactes, et j'ai porté sur ce point toute mon attention, les équivalents du cobalt et du nickel sont égaux.

Équivalent du manganèse.

D'anciennes études effectuées en réduisant par le gaz hydrogène du bioxyde artificiel de manganèse préparé par la décomposition du nitrate de manganèse m'avaient

donné, dans trois expériences concordantes, 26,09 au plus et 25,99 au moins pour l'équivalent du manganèse, calculé dans la supposition que le bioxyde était converti en protoxyde.

Ayant conçu quelques doutes sur la netteté de la réaction, et soupçonnant la réduction à l'état métallique de quelques traces de l'oxyde employé, je repris cette détermination au moyen du chlorure de manganèse, et je retrouvai dès lors, avec la plus grande netteté, l'équivalent adopté par Berzelius à la suite de ses derniers travaux.

Chlorure fondu dans des nacelles en porcelaine.

I.	3,3672	de chlor. de mangan. exigent	5,774	d'arg. métall.
II.	3,0872	»	5,293	»
III.	2,9671	»	5,0875	»

Chlorure fondu dans des nacelles de platine.

IV.	1,1244	»	1,928	»
V.	1,3134	»	2,251	»

L'équivalent du manganèse, d'après ces expériences, serait représenté par les nombres suivants :

I......	27,48
II......	27,47
III.....	27,46
IV.....	27,48
V......	27,51

nombres qui s'accordent avec ceux que Berzelius avait obtenus dans ses dernières expériences. Celui qui emploiera 27,5 comme représentant l'équivalent du manganèse ne commettra certainement aucune erreur sensible.

Équivalent de l'aluminium.

Le chlorure d'aluminium que j'ai employé pour cette détermination avait été préparé avec soin en grand, puis soumis à une sublimation sur la tournure de fer; enfin, il avait été sublimé de nouveau sur de la limaille d'aluminium.

Il contenait encore quelquefois des traces de fer. Chaque échantillon était, en outre, sublimé séparément une dernière fois sur l'aluminium dans un courant d'hydrogène sec, de manière à réunir dans un court espace et dans un tube étroit, qu'on pouvait étirer à la lampe des deux bouts, la quantité de chlorure d'aluminium destinée à chacune des analyses.

Pour la pesée, on tarait le tube fermé. On rectifiait la tare après avoir ouvert la pointe du tube et avoir ramené ainsi l'air qu'il contenait à la pression ordinaire, ce qui exigeait à peine une minute, et le plus souvent une correction de 0,001 environ ; enfin, après la dissolution du chlorure d'aluminium, on pesait le verre du tube à part.

					Equival.
I.	1,8786	de chlor. d'alumin. exigent		4,543 d'arg.	=13,74
II.	3,021	Id.	conten. des tr. de fer.	7,292	=13,85
III.	2,399	Id.	pur.	5,802	=13,73
IV.	1,922		»	4,6525	=13,68
V.	1,697		»	4,1015	=13,77
VI.	4,3165		»	10,448	=13,68
VII.	6,728		»	16,265	=13,76
				Moyenne...	13,744

Il est clair qu'en prenant 13,75 pour l'équivalent de l'aluminium, on reste dans les conditions les plus étroites de l'expérience.

Du reste, les essais que j'ai faits en partant de l'aluminium et le changeant en alumine ont marché d'accord avec les résultats précédents, mais sans avoir la même régularité. Je n'ai pas pu me procurer de l'aluminium pur. Il contenait toujours du fer et du silicium. Obligé dès lors de faire intervenir des corrections compliquées, je n'ai pu attribuer une confiance complète aux résultats ainsi obtenus.

Si on pouvait se procurer de l'aluminium pur, il est hors de doute que ce procédé d'oxydation directe donnerait des résultats très-réguliers. En effet, ce procédé consiste à dis-

soudre le métal dans l'acide chlorhydrique pur, à détruire le chlorure ainsi formé par un excès d'acide azotique, à évaporer à sec, à calciner le résidu et à le peser. Bien entendu qu'il faut opérer dans des vases de porcelaine.

Le premier échantillon d'aluminium que j'essayai de mettre en expérience me donna des résultats assez rapprochés de 14. Mais le métal analysé donnait, quoique assez pur en apparence,

Aluminium.	92,5
Fer..........	6,8
Silicium.......	0,7
	100,0

ce qui rendait les corrections trop importantes, eu égard aux petites différences qu'il s'agissait d'apprécier.

Ayant plus tard à ma disposition un échantillon d'aluminium moins impur qui renfermait :

Aluminium....	96,16
Fer..........	3,37
Silicium......	0,47
	100,00

je l'employai pour quelques vérifications. En rangeant les résultats d'après les quantités d'aluminium employées, on trouve :

					Equiv.
I.	1,610	d'aluminium brut =	3,004	d'oxydes mêlés.	13,74
II.	1,736	»	3,214	»	13,87
III.	2,016	»	3,722	»	13,89

Mais je reconnus ensuite que dans l'aluminium impur la distribution du fer et du silicium n'est pas uniforme; il faudrait donc pour chaque expérience individuelle déterminer la silice et le fer, ce que je n'avais pas fait.

Je considère comme exactes les données fournies par l'analyse du chlorure d'aluminium et j'en tire cette conséquence, que l'équivalent de l'aluminium peut être repré-

senté par 13,75, nombre qui est à l'équivalent du manganèse 27,5 dans le rapport de 1 : 2.

Nous verrons toutefois, par divers exemples, que ce genre de rapport n'indique pas nécessairement l'existence d'une analogie naturelle entre les corps qui le présentent.

Équivalent de l'étain.

Ces exemples ne sont pas les seuls, en effet. Je vais en signaler d'autres. J'ai examiné avec le plus grand soin l'expérience par laquelle Berzelius a déterminé l'équivalent de l'étain, non-seulement parce que dans un ouvrage récent cet équivalent avait été modifié d'une manière étrange, mais surtout parce que j'y trouvais une occasion très-sûre de mettre en relief la marche que je me suis proposé de suivre dans ce travail.

Tout chimiste qui essaye de réviser un équivalent doit être bien convaincu qu'en se plaçant dans les mêmes conditions que Berzelius, il retrouvera les mêmes nombres que lui. S'il en est autrement, c'est qu'il a mal opéré ; car les chiffres laissés par ce grand maître, les mêmes circonstances étant données, sont toujours d'une exactitude vraiment surprenante. Avant de corriger un de ses équivalents, il faut donc avoir reconnu quelque cause d'erreur qu'il aurait négligée ; jusque-là le mieux est certainement de s'abstenir.

En ce qui concerne l'étain, j'ai traité de l'étain pur provenant de la liqueur de Libavius par l'acide azotique dans des ballons à long col, préparés à la verrerie de Plaine de Walsch pour mes expériences, et bien plus durs au feu que les meilleurs verres de Bohême, *Pl. III, fig.* 2. L'acide stannique restant après l'évaporation de l'acide azotique a été chauffé au rouge pendant des heures entières dans le ballon même. J'avais fait la tare du ballon vide d'air ; l'étain avait été pesé dans le vide ; l'acide stannique également. Toutes ces précautions prises, j'ai toujours retrouvé cependant 58,8, c'est-à-dire l'équivalent de Berzelius.

Mais, porté à une température plus haute dans un creuset de platine, l'acide stannique obtenu dans chacune de ces expériences perd quelques traces d'eau que l'on n'en peut jamais chasser en le chauffant dans le ballon, et cette correction opérée, l'équivalent de l'étain remonte toujours à 59.

En pesant l'acide stannique dans le ballon même où il s'était produit, j'ai obtenu les résultats suivants :

				Equivalents.
6,919	d'étain donnent	8,803	d'acide stannique.	58,8
12,443	»	15,828	»	58,8

Ce qui m'a donné quelque doute sur ces premiers résultats, malgré leur parfaite concordance avec ceux de Berzelius, c'est que l'acide stannique fortement chauffé prend toujours une teinte isabelle et que je n'ai jamais pu l'obtenir dans le ballon autrement qu'à l'état d'une poudre jaune pâle.

D'un autre côté, quand on étudie la marche de l'opération, on reconnaît que l'étain ayant été attaqué avec de l'acide azotique concentré, et l'acide stannique qui en provient ayant été longuement digéré avec de l'acide azotique pur en grand excès, lorsqu'il s'agit de dessécher l'acide stannique, il distille d'abord, et pendant longtemps, de l'acide azotique incolore; mais lorsque l'acide stannique passe à l'état de poudre humide, on obtient tout à coup des vapeurs nitreuses, et lorsque celles-ci cessent de se former, il distille de l'eau.

Vers la fin de la calcination, on a donc surtout à détruire un hydrate assez stable.

Correction faite de l'eau perdue dans la seconde calcination que j'ai fait éprouver à l'acide stannique, et qui s'élevait à 0,002 par gramme plus ou moins, j'ai toujours trouvé l'équivalent de l'étain plutôt au-dessus qu'au-dessous de 59.

						Equival.
I.	12,443	d'étain ont donné	15,820	d'ac. stanniq.	=	58,96
II.	15,976	»	20,301	»	=	59,10
				Moyenne...		59,03

J'ai contrôlé ces résultats au moyen du bichlorure d'étain de la manière suivante :

I. 1^{gr},839 de bichlorure d'étain pur pesés dans une ampoule de verre ont été dissous dans un demi-litre d'eau.

Pour en opérer la précipitation, il aurait fallu d'après l'équivalent de Berzelius 3,060 d'argent.

On a ajouté une dissolution d'argent qui en renfermait 3,050 et peu après environ 100 grammes d'acide azotique. Portée à l'ébullition, la liqueur ainsi préparée devient susceptible de passer limpide au filtre et se trouve propre conséquemment à une épreuve exacte.

La liqueur se troublait un peu par l'azotate d'argent. Mais, après avoir ajouté 0,010 d'argent, elle était tout aussi fortement troublée par le sel marin, et il a fallu pour ramener le liquide à la neutralisation 0,006 de sel marin.

Le bichlorure d'étain employé avait donc exigé 3,054 d'argent seulement.

II. 2^{gr},665 de ce même bichlorure qui auraient exigé, d'après l'équivalent de Berzelius, 4,435 d'argent ont été décomposés par 4,427 de ce métal.

On a donc pour l'équivalent de l'étain :

I.........	59,06
II.........	59,03

Si l'équivalent de l'étain est en effet représenté par 59, on pourra remarquer qu'il est double exactement de ceux du cobalt et du nickel. D'où il est bien permis de conclure que de tels rapports n'ont pas plus d'importance que ceux qu'on voudrait établir, soit entre l'azote et l'oxyde de carbone qui se représentent également par 14, soit entre le protoxyde d'azote et l'acide carbonique dont les équivalents

respectifs sont égaux à 22, soit enfin entre l'azote et le fer dont les équivalents 14 et 28 sont entre eux comme 1 : 2.

Équivalent du fer.

Mais l'équivalent du fer est-il bien égal à 28 exactement? Les anciennes expériences de Berzelius avaient donné au fer un équivalent bien plus bas, 27,13 ; mais des recherches plus récentes vérifiées sous ses yeux l'ayant conduit à adopter 28, soit par suite du poids que gagne le fer en passant à l'état de peroxyde, suit par suite du poids que le peroxyde perd quand il est réduit par l'hydrogène, il n'y avait plus qu'à contrôler ces résultats par une autre méthode.

Malheureusement, il n'est pas très-facile de préparer soit du perchlorure de fer, soit du protochlorure dans des conditions tout à fait propres à en permettre la pesée exacte.

						Equival.
I.	1,179	perchlor. de fer ont exigé	2,3475	d'argent	=	28,1
II.	1,242	»	2,471	»	=	28,1

Mais $\frac{1}{1000}$ d'humidité prise par le perchlorure suffirait pour ramener ce résultat à 28,0.

Je n'ai pas été plus heureux avec le protochlorure de fer, qui est moins sensible à l'humidité, mais que je n'ai pas obtenu suffisamment incolore pour m'y confier. Il avait toujours une légère teinte paille accusant la présence de quelque trace de perchlorure.

						Equival.
III.	3,677	de protochlor. de fer exigent	6,238	d'arg.	=	28,1

Mais ayant chauffé pendant quelque temps ce même protochlorure dans un courant d'acide chlorhydrique mêlé d'un peu d'hydrogène, je l'ai obtenu à la fois incolore et sec; la pesée de la nacelle qui le contenait a été faite d'ailleurs à l'abri de l'air. A la vérité, il renfermait 0,006 de fer métallique dont on a tenu compte.

						Equival.
IV.	3,924	de ce protochlor. exigent	6,675	d'argent.	=	27,99

Comme 28,1 serait manifestement un maximum et que

la dernière expérience est faite dans des conditions qui garantissent la pureté du protochlorure d'une manière absolue, le chiffre adopté par Berzelius d'après ses dernières expériences me semble exact.

L'azote et le fer ont donc des équivalents qui sont entre eux : : 1 : 2. On ne saurait tirer néanmoins de ce fait, d'autre conclusion que celle que j'en tirais tout à l'heure, savoir que ce sont là des coïncidences qui pour le moment paraissent fortuites.

L'exemple suivant rendra peut-être cette assertion encore plus évidente.

Équivalent du cadmium.

D'après les expériences de Stromeyer, l'équivalent du cadmium peut également être évalué à 55,75 ou à 56,5.

En effet, il a trouvé que 100 de ce métal prennent 14,352 d'oxygène pour se convertir en oxyde, ce qui assignerait 55,75 à l'équivalent du métal.

Mais d'un autre côté le chlorure de cadmium fondu lui a paru formé de 61,39 de métal et de 38,61 de chlore, ce qui donnerait 56,44 pour le même équivalent.

D'après toutes les probabilités, c'est dans la même famille que le zinc qu'il conviendrait de placer le cadmium. Comme on le verra plus loin, cette circonstance aurait paru de nature à faire adopter de préférence, comme l'a fait Berzelius, l'équivalent 55,75 déduit de l'oxyde. Mais, si cet équivalent eût été exact, celui qu'on déduit du chlorure aurait dû donner le même résultat, et comme il n'en est rien, j'ai repris cette détermination.

Du cadmium métallique a été traité par l'acide chlorhydrique bouillant. La dissolution a été lente. On a évaporé le chlorure à sec et on l'a maintenu en fusion dans les nacelles de platine sous l'influence du gaz chlorhydrique pendant cinq ou six heures. Le résidu en beaux cristaux lamelleux et nacrés offrait pourtant çà et là quelques lamelles teintées de jaune.

I.	2,369 de chlor. de cadm. exigent		2,791 d'arg. métallique.	
II.	4,540	»	5,348	»
III.	6,177	»	7,260	»

On a repris cette étude avec un nouvel échantillon de cadmium qu'on avait toute raison de regarder comme absolument pur. Sa dissolution a été extrêmement lente. Le chlorure fondu, resté dans les nacelles de platine, était incolore, bien cristallisé et parfaitement soluble.

IV.	2,404 de ce chlorure de cadmium ont exigé		2,841 d'argent.	
V.	3,5325	»	4,166	»
VI.	4,042	»	4,767	»

La moyenne de ces expériences donnerait pour l'équivalent du cadmium :

I.........	56,18	
II........	56,17	
III........	56,38	
IV........	55,89	
V.........	56,07	
VI........	56,03	
Moyenne...	56,12	en y comprenant le n° III.
	56,06	en excluant le n° III.

On s'étonnera moins de l'inégalité de ces résultats, si on réfléchit que les divers produits analysés sont moins comparables qu'il ne semble au premier abord. En effet, quand on a rempli chaque nacelle de chlorure de cadmium et qu'on la chauffe dans un courant d'acide chlorhydrique, une partie du chlorure se volatilise. La nacelle perd ainsi le tiers, la moitié, les deux tiers de sa charge. Si quelque chlorure moins volatil que le chlorure de cadmium existe dans le produit, il se concentre donc dans le résidu.

Je crois qu'en adoptant 56 pour l'équivalent du cadmium, on doit être fort près de la vérité; mais avant de donner un caractère définitif à ce nombre, j'attendrai le résultat des expériences comparatives auxquelles je me propose de le soumettre.

Toutefois, on remarquera, dès à présent, que cet équivalent 56 qui serait exactement le double de celui du fer, établirait entre l'azote 14, le fer 28 et le cadmium 56, le rapport de 1:2:4. Or, ces trois corps ne sont certainement unis par aucune analogie naturelle apparente, pour le moment.

En résumé :

L'équival. de l'oxygène est à celui du soufre	:: 1 : 2,
L'équival. du cobalt est à celui du nickel.	:: 1 : 1,
L'équival. du molybdène est à celui du tungstène. .	:: 48 : 92,
Les équiv. du nickel et du cobalt sont à celui de l'étain.	:: 1 : 2,
L'équival. de l'azote est à celui du fer...........	:: 1 : 2,
L'équival. du fer est à celui du cadmium.........	:: 1 : 2.

Dans les deux premiers cas, il s'agit de corps de la même famille naturelle, et le rapport est simple ;

Mais dans le troisième, il s'agit encore de corps de la même famille naturelle, et le rapport est très-loin d'être simple ;

Et dans les trois derniers, où le rapport est simple, les corps qui le présentent appartiennent à coup sûr à des familles naturelles très-différentes.

Des corps analogues par leurs propriétés peuvent donc avoir des équivalents exactement liés entre eux par des rapports très-simples, tels que 1 : 1, 1 : 2. *Il peut arriver, toutefois, que de tels rapports n'existent pas, même pour les corps les plus analogues, quoique les nombres qui représentent les vrais équivalents semblent aussi près que possible de les réaliser. Il peut arriver enfin que de tels rapports existent entre des corps qui ne sont liés entre eux par aucune analogie naturelle.*

Troisième question. — *Étant donnés trois corps simples appartenant à la même famille naturelle, l'équivalent du corps intermédiaire est-il toujours égal à la demi-somme des équivalents des deux corps extrêmes?*

Tant d'exemples semblent confirmer cette règle, que l'on aurait pu considérer comme inutile une recherche entreprise en vue d'en vérifier la valeur.

En effet, 16 + 64 équivalents admis du soufre et du tellure donnent 80, dont la moitié 40 représente à très-peu près l'équivalent du sélénium.

20 + 68 équivalents admis du calcium et du barium donnent 88, dont la moitié 44 représente à très-peu près l'équivalent du strontium.

7 et 39 équivalents admis du lithium et du potassium donnent 46, dont la moitié 23 est à très-peu près l'équivalent admis pour le sodium.

Mais, à côté de ces exemples, où les trois nombres que l'on compare pourraient sembler suffisamment connus, combien en est-il où, sur les trois équivalents que l'on essaye de grouper, il en est un ou même deux dont la valeur laisse des doutes? Il est donc aussi bien permis de nier que d'admettre l'existence générale de la relation dont il s'agit.

Un exemple suffira pour démontrer combien il faut être circonspect avant d'inscrire de telles relations dans la science, autrement qu'à titre de procédé mnémonique ou de provocation à un examen plus approfondi.

Il est trois corps, le chlore, le brome et l'iode, qui sont liés, comme chacun sait, par les affinités naturelles les plus étroites. Les propriétés physiques et les propriétés chimiques de ces trois corps sont telles, que le brome se montre toujours intermédiaire entre les deux autres, et que l'histoire du chlore et celle de l'iode étant connues, on en peut déduire celle du brome sans se tromper. Leurs équivalents sont représentés par 35,5, 80 et 127. Pour que l'équivalent du brome fût égal à la demi-somme de ceux du chlore et de l'iode, il suffirait, soit d'élever l'équivalent du brome de 80 à 81, soit d'abaisser l'équivalent de l'iode de 127 à 124,5, soit de les modifier tous les deux à la fois de quan-

tités intermédiaires entre les précédentes, soit enfin, faisant entrer le chlore lui-même dans ce système de corrections, de modifier les trois équivalents de quantités qui semblent véritablement se confondre avec les erreurs possibles de l'expérience.

En réduisant le chlore à 35,3 et l'iode à 125,7, on aurait comme demi-somme 80,5, et ces nombres diffèrent à peine des nombres donnés par l'expérience, 35,5, 127 et 80.

J'ai contrôlé, par une méthode d'une grande simplicité, les équivalents du brome et de l'iode. A cet effet, j'ai converti en iodure de zinc de l'iode pur en grands et beaux cristaux, et je m'en suis servi pour préparer de l'iodure d'argent. J'ai préparé d'autre part du bromure d'argent au moyen d'un échantillon de brome parfaitement exempt d'iode, après l'avoir purifié de toute trace présumable de chlore par une longue digestion sur du bromure d'argent.

Le bromure d'argent et l'iodure d'argent ainsi obtenus ont été transformés en chlorure par l'action d'un courant de chlore sec.

L'action du chlore sur le bromure est rapide; mais on a maintenu en fusion dans le chlore le chlorure d'argent formé, longtemps après que le poids du tube qui le contenait avait cessé de varier.

I.	2,028	de brom. d'arg. non fondu donn.	1,547	de chlorure d'arg. fondu.
II.	4,237	Id. fondu.	3,235	»
III.	5,769	»	4,403	»

On aurait donc pour l'équivalent du brome :

I.	80,13
II.	79,95
III.	80,02
Moyenne..	80,03

L'expérience à l'égard de l'iodure d'argent est encore plus facile. La réaction s'opère à froid et le chlorure d'iode distille, laissant du chlorure d'argent spongieux. Cepen-

dant, on a maintenu le chlorure ainsi formé longtemps encore à chaud dans le chlore sec et on s'est assuré par plusieurs pesées qu'il n'y variait plus de poids.

I.	3,520 d'iod. d'arg. fondu donn.	2,149	de chlor. d'arg. fondu.
II.	7,011	»	4,281	»

Soit pour l'équivalent de l'iode :

I. 127,04
II. 127,01

En admettant pour le chlore l'équivalent 35,5 déterminé plus haut, j'ai donc trouvé exactement 80 pour le brome et 127 pour l'iode, nombres conformes à ceux que M. de Marignac avait obtenus dans ses expériences d'une perfection absolue.

Il semble donc parfaitement certain que l'équivalent du brome n'est pas la demi-somme des équivalents du chlore et de l'iode, encore bien qu'il s'en rapproche de si près, que la différence ait pu sembler négligeable.

Si pour certains corps liés entre eux par des affinités naturelles, il existe des triades où l'équivalent du corps intermédiaire soit égal à la demi-somme des équivalents des deux autres, ce que je crois toujours vrai pour certains corps, il n'est donc pas permis de généraliser cette remarque. Avant de l'admettre pour trois corps donnés, il est nécessaire que leurs équivalents respectifs aient été déterminés avec le plus grand soin, et qu'aucun d'eux ne reste plus l'objet du moindre doute.

En effet, puisque la relation qui s'observe quelquefois entre les équivalents des corps de la même famille souffre des exceptions dans les cas où elle semblerait devoir surtout se rencontrer, comment oserait-on remplacer les données de l'expérience par des nombres qu'on aurait déduits de cette relation elle-même?

Pour trois corps de la même famille, le poids de l'équivalent du corps intermédiaire peut donc être égal à la

demi-somme des poids des équivalents des deux corps extrêmes ; mais le contraire peut aussi se réaliser à l'égard des corps les mieux unis par des affinités naturelles.

QUATRIÈME QUESTION. — *Les nombres qui représentent les équivalents des corps simples proprement dits appartenant à la même famille naturelle offrent-ils dans leur génération quelques lois analogues à celles qu'on découvre dans la génération des nombres représentant les équivalents des radicaux organiques de la même série naturelle?*

Il existe plusieurs séries de radicaux organiques dont les équivalents sont parfaitement connus et dont le mode de génération n'a rien d'équivoque.

I. Considérons d'abord les radicaux des éthers, le méthylium, l'éthylium, le propylium, le butylium, etc.,

$C^2 H^3$
$C^4 H^5$
$C^6 H^7$
$C^8 H^9$
. . . .
$C^n H^{n+1}$

Les équivalents de ces divers corps, y compris l'hydrogène, qui en est le type, se représentent par

H.	1
$C^2 H^3$.	15
$C^4 H^5$.	29
$C^6 H^7$.	43
$C^6 H^9$.	57
$C^{10} H^{11}$.	71
$C^{12} H^{13}$.	85
$C^{14} H^{15}$.	99
$C^{16} H^{17}$.	113
$C^{18} H^{19}$.	127
$C^{20} H^{21}$.	141
$C^{22} H^{23}$.	155
$C^{24} H^{25}$.	169

$C^{26} H^{27}$........	183
$C^{28} H^{23}$........	197
$C^{30} H^{31}$........	211
$C^{32} H^{33}$........	225
$C^{34} H^{35}$........	239
$C^{36} H^{37}$........	253
$C^{38} H^{39}$........	269
$C^{40} H^{41}$........	281, etc.

L'équivalent du premier de ces corps est égal à 1, celui du second à 15, celui du troisième à 29, celui du quatrième à 43, et ainsi de suite : en ajoutant 14 à celui qui précède, on forme toujours l'équivalent de celui qui suit.

Il y a donc un point de départ commun et une différence constante entre tous les termes de cette série : ce qui revient à dire qu'elle représente une progression ascendante par différence dont la raison est 14 et dont le premier terme est 1. La formule

$$a + nd$$

représente donc la génération de tous ces radicaux, a étant l'équivalent du premier d'entre eux et d la différence qui existe entre le poids de cet équivalent et celui du second.

On remarque entre les équivalents de plusieurs de ces corps des rapports dignes d'attention. Si l'on ne savait par le mode de génération incontestable de ces divers radicaux qu'il ne peut exister aucun rapport simple entre les nombres qui les représentent, si, en un mot, il s'agissait de corps simples distincts les uns des autres, et non de composés dont les formules bien connues ne laissent prise à aucune illusion, qui ne croirait que des équivalents représentés par

141 et 281,
127 et 253,
113 et 225,
99 et 197,
....

sont entre eux dans le rapport simple de 1 à 2? Comme il n'en est pourtant rien, il faut bien en conclure qu'on pourrait rencontrer ailleurs et sans plus de réalité de tels rapports simples en apparence et compliqués au fond. Remarquons en outre que s'il fallait décider si un corps indécomposé a pour équivalent 225 ou 226, par exemple, le problème serait presque toujours au-dessus des moyens dont la chimie dispose; pour être sûr du résultat, il faut qu'il soit question d'un composé doué d'une formule bien authentique, produit par des éléments dont les équivalents aient été déterminés avec une extrême rigueur et même par des éléments à équivalents légers réunis en grand nombre.

Dès que le caprylium, qui se représente par 113, et le cétylium, qui se représente par 225, ne sont pourtant pas entre eux comme 1 : 2, quoique tous leurs composés soient liés par la plus étroite parenté et qu'ils fassent partie l'un et l'autre de la famille la plus naturelle, comment s'étonner que le molybdène et le tungstène soient dans le même cas?

D'après le mode de formation de tous les radicaux de la série qui nous occupe, il est évident d'ailleurs que trois de ses termes contigus quelconques jouiront toujours de cette propriété, que le terme moyen aura pour équivalent la demi-somme des équivalents des deux extrêmes. On pourrait donc la découper en triades nombreuses, car la série est continue et ne comprend pas moins de vingt espèces.

Il n'est même pas nécessaire que les trois termes considérés soient contigus; il suffit que la demi-somme de leurs hydrogènes soit un nombre impair, ou celle de leurs carbones un nombre pair. L'équivalent représenté par cette demi-somme coïncide toujours avec celui de l'un des radicaux de la série. Ainsi

$$C^{38}H^{39} + C^{2}H^{3} = 2C^{20}H^{21}.$$

Ainsi, encore,

$$C^{40}H^{41} + C^{4}H^{5} = 2C^{22}H^{23}, \text{ etc.}$$

Dans une triade de la chimie minérale, on pourrait donc rencontrer tout aussi bien des corps très-voisins ou des corps séparés par de nombreux intermédiaires, et, par conséquent, assez éloignés les uns des autres par leurs propriétés.

II. La formule $a + nd$ déduite de la progression simple qui précède ne rendrait pas compte de la génération des corps élémentaires de la chimie minérale, ainsi que M. Cooke l'avait supposé. Mais les radicaux organiques ne se forment pas toujours par addition, comme dans le cas précédent, ils se produisent aussi par substitution, ainsi qu'on le voit dans les ammoniums composés.

L'ammonium, AzH^4, donne, comme on le sait en effet, naissance à un grand nombre d'ammoniums composés dans lesquels 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par 1, 2, 3, 4 équivalents de méthylium, d'éthylium, de propylium, etc., chacun de ces carbures d'hydrogène pouvant intervenir pour une ou plusieurs molécules, pourvu que la somme de celles-ci ne dépasse pas 4.

Cependant, si l'on considère les résultats numériques produits par ces substitutions, on voit qu'ils se représentent exactement comme si l'on ajoutait à AzH^4 des quantités égales à 1, 2, 3, 4 fois C^nH^n.

Nous aurions donc comme formule des ammoniums composés produits par ces carbures d'hydrogène d avec l'ammonium a, la formule générale :

$$a + n \left\{ \begin{array}{l} d, \\ d', \\ d'', \\ d''', \text{ etc.} \end{array} \right\},$$

n étant un nombre entier égal à 4 ou au-dessous, et d, d', d'', d''', les poids des équivalents respectifs de chacun des carbures d'hydrogène de la série C^nH^n.

En prenant quelques exemples, on pourrait avoir les

quinze ammoniums suivants :

$$\begin{array}{lllll}
a & a+d & a+2d & a+3d & a+4d \\
 & a+d' & a+d+d' & a+2d+d' & a+3d+d' \\
 & & a+2d' & a+d+2d' & a+2d+d' \\
 & & & a+3d' & a+d+3d'
\end{array}$$

et même

$$a+d+d'+d''+d'''.$$

Il n'est pas inutile au sujet que j'examine d'ajouter que si on applique à la formation de ces ammoniums composés, découverts par M. Wurtz, la formule algébrique des combinaisons, on peut prédire à coup sûr, comme je l'ai démontré, l'existence de *deux cent mille* radicaux de ce genre au moins, sans faire intervenir d'autres composés que ceux que nous connaissons et d'autres réactions que celles qui ont déjà subi souvent l'épreuve de l'expérience.

III. Dans les deux exemples qui précèdent, le premier corps de chaque progression, c'est-à-dire l'hydrogène ou l'ammonium, que nous avons représentés successivement par a, ne changent pas. Ils se retrouvent dans tous les composés considérés avec le coefficient 1.

Mais il est d'autres radicaux composés de la chimie organique où l'on voit varier à la fois les corps qui s'ajoutent ou qui se substituent autour de la molécule fondamentale qui sert de premier terme à la progression, et cette molécule elle-même.

Ainsi l'étain et l'éthylium, si les résultats admis sont exacts, donnent naissance à six groupements moléculaires jouissant tous des qualités caractéristiques de ces radicaux composés de la chimie organique qui fonctionnent absolument à la manière des métaux.

Or, si nous représentons l'étain par a et l'éthylium par d', nous arriverions pour les six espèces de stannéthyliums connus aux formules suivantes sur lesquelles j'appelle la vérification, à cause de leur caractère exceptionnel :

$$\begin{array}{lll}
a+d' & 2a+d' & 4a+d' \\
 & & 4a+3d' \\
 & 2a+3d' & 4a+5d'
\end{array}$$

En résumé, la série des radicaux des éthers se représente par la formule

$$a + nd\ldots,$$

n n'ayant pas de limite connue, et d étant invariable.

La série des ammoniums se représente par la formule

$$a + n\left\{\begin{matrix} d, \\ d', \\ d'', \\ d''', \text{ etc.} \end{matrix}\right\},$$

n étant égal à 4, 3, 2 ou 1, et d, d', d'' d''', etc., étant des nombres différents, distincts, mais souvent multiples entre eux.

La série des stannéthyliums se représenterait enfin par

$$na + nd,$$

où les nombres a et d peuvent être répétés l'un et l'autre un certain nombre de fois, et où le remplacement de l'éthylium par un autre quelconque des radicaux des éthers permet de remplacer d'ailleurs la quantité d par ses équivalents d', d'', d''', etc.

Ces faits étant constatés, jetons un coup d'œil sur les équivalents des corps simples en prenant la précaution de ne comparer entre eux que des éléments bien connus pour appartenir à la même famille naturelle, ainsi que nous l'avons fait lorsqu'il s'agissait des radicaux composés de la nature organique. Commençons par un exemple où les chiffres représentant les équivalents ne puissent pas être considérés comme les termes d'une progression simple.

Famille du chlore et de ses analogues.

Tel est le cas du groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Nous avons reconnu déjà que les équivalents des trois derniers de ces corps sont représentés par 35,5, 80 et 127 ; reste à préciser celui du fluor.

J'ai trouvé qu'il est égal à 19, tant par l'analyse d'un fluorure de calcium naturel d'une pureté extraordinaire que

par celle de deux fluorures artificiels, ceux de potassium et de sodium, préparés avec les plus grands soins et en cristaux volumineux.

J'ai converti le fluorure de calcium en sulfate; c'est une opération pénible et difficile à exécuter d'une manière satisfaisante. Il faut réduire le fluorure en poudre impalpable, le laver au besoin à l'acide fluorhydrique, le dessécher, l'attaquer par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau qu'on laisse digérer à chaud pendant quinze à vingt heures sur la matière, évaporer à sec sans pousser jusqu'au rouge; recommencer quatre ou cinq fois cette attaque par l'acide sulfurique, et ne considérer l'opération comme terminée que lorsque la masse pulvérisée et traitée de nouveau par l'acide sulfurique ne change plus de poids.

Il est rare qu'il suffise de quatre traitements par l'acide sulfurique, en opérant même sur des quantités trop faibles pour qu'on puisse en tirer un équivalent certain. Je ne citerai qu'une seule expérience.

	Equiv.
0,495 de fluorure de calcium = 0,864 de sulfate de chaux	18,96

Le fluorure de sodium ainsi que celui de potassium sont au contraire très-faciles à transformer en sulfates; mais j'ai cherché longtemps à donner à l'opération la régularité nécessaire pour une détermination aussi délicate. Le sulfate grimpait toujours le long des parois, parvenait au couvercle du creuset et j'éprouvais des pertes, soit parce qu'il s'en échappait, soit parce qu'une partie du sel se transformait en sulfure.

En disposant dans l'intérieur du creuset, *Pl. III, fig.* 3, un chandelier portant deux diaphragmes formés de toiles métalliques en platine, cet inconvénient a disparu. Le sulfate s'arrête tout entier au-dessous du premier diaphragme.

Le fluorure de sodium employé était en cristaux très-volumineux.

				Equiv.
0,777	de fluor. de sodium fondu donn.	1,312	de sulfate =	19,04
1,737	»	2,930	»	19,08

Le fluorure de potassium employé aux expériences suivantes provenait d'un hydrofluate de fluorure en fort beaux cristaux. Il avait été plusieurs fois redissous dans l'acide fluorhydrique distillé de ce même sel, puis recristallisé.

				Equiv.
1,483	de fluor. de potass. fondu donn.	2,225	de sulfate =	18,98
1,309	»	1,961	»	19,00

Ces expériences s'accordent avec les déterminations de M. Louyet.

Or les quatre chiffres 19, 35,5, 80, 127, que rien ne semble rattacher les uns aux autres, sont pourtant liés par des formules tout à fait semblables à celles que nous ont offertes les trois genres de séries ou progressions des radicaux organiques. En représentant le fluor par a, la différence du fluor au chlore par d, et par d' une différence complémentaire qui est nécessaire pour passer du chlore au brome, on trouve pour le fluor, le chlore, le brome et l'iode :

$$a,$$
$$a + d,$$
$$a + 2d + d',$$
$$a + 2d + 2d' + d'',$$

ou en nombres

19...........................	Fluor.
19 + 16,5 = 35,5..........	Chlore.
19 + 33 + 28 = 80........	Brome.
19 + 33 + 56 + 19 = 127.	Iode.

Famille de l'azote et de ses analogues.

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, dont les équivalents respectifs sont généralement représentés par 14, 31, 75, 120, 208, rentreraient dans la formule :

$$a,$$
$$a + d,$$
$$a + d + d',$$
$$a + d + 2d',$$
$$a + d + 4d',$$

soit en nombres

14	Azote.
14 + 17 = 31	Phosphore.
14 + 17 + 44 = 75 ..	Arsenic.
14 + 17 + 88 = 119 ..	Antimoine.
14 + 17 + 176 = 207 ..	Bismuth.

Mais, avant d'admettre cette formule, j'ai dû vérifier les quatre derniers de ces équivalents par des méthodes précises, et l'on verra plus loin comment elle s'est modifiée.

Équivalent du phosphore.

Les expériences de M. Schrötter, qui donnent 31 pour l'équivalent du phosphore, ont été effectuées par une méthode qu'il semble difficile de remplacer par une méthode meilleure. J'ai cherché surtout dans les essais suivants à rechercher les causes qui avaient pu troubler les déterminations de l'équivalent du phosphore effectuées au moyen du protochlorure de phosphore.

J'ai préparé, à l'aide du chlore sec et du phosphore ordinaire, du protochlorure de phosphore avec tous les soins accoutumés et je l'aurais considéré comme parfaitement pur.

	Equiv. du phosphore,
4,073 de ce protochlorure ont exigé 9,568 d'argent	= 31,4

Je l'ai soumis alors à une distillation fractionnée et j'en ai obtenu de la sorte quatre échantillons distincts.

La distillation avait été effectuée sur un amalgame de plomb réduit en poudre.

					Equival.
1°. Produit	2,695	exigent	6,344	d'argent	= 31,1
2°.	3,415		8,032		= 31,2
3°.	2,620		6,158		= 31,3
4°.	3,507		8,213		= 31,8

Comme vérification de ces résultats, j'ai mélangé ces

quatre produits et j'ai distillé le tout jusqu'à ce que la moitié du liquide eût passé dans le récipient.

Le produit ainsi recueilli, distillé à son tour, a fourni la moitié de son volume d'un second liquide, lequel, distillé de même, a donné aussi la moitié de son volume d'un troisième liquide, représentant sans doute la partie la plus volatile de l'ensemble d'où l'on était parti.

	Equival.
3,732 de ce dernier exigent 8,784 d'argent	= 31,1

Le protochlorure de phosphore pourrait contenir du phosphore dissous; mais tous les essais auxquels j'ai soumis mes produits me permettent d'affirmer qu'ils n'en contenaient pas trace.

Il pourrait renfermer du perchlorure de phosphore, et il semble probable au premier abord que c'est par la présence de ce corps que s'explique la différence de volatilité des diverses parties de la masse mise en expérience. Mais, en y réfléchissant, on reconnaît que la présence du perchlorure de phosphore devrait diminuer l'équivalent du phosphore et non l'augmenter, le perchlorure étant confondu dans le calcul avec le protochlorure.

Enfin, le protochlorure de phosphore pourrait tenir en dissolution quelque oxychlorure correspondant soit au perchlorure, soit au protochlorure, ce qui augmenterait l'équivalent du phosphore.

C'est de ce côté que j'ai tourné tous mes soins; j'ai cherché par tous les moyens à éviter l'intervention et l'influence des moindres traces d'humidité, convaincu qu'il valait mieux prévenir la formation de cet oxychlorure que d'essayer d'en débarrasser mes produits.

J'ai remplacé dans ce but le phosphore ordinaire par le phosphore rouge et j'ai distillé un mélange de ce phosphore et de calomel bien sec. La réaction est très-nette et facile à régler : c'est une expérience de cours. Mais je n'ai pas trouvé que ce procédé, quant à la préparation du chlorure,

fût plus avantageux que celui qui consistait à traiter le phosphore rouge lui-même par le chlore sec. Le phosphore rouge employé avait été chauffé d'abord à 160 degrés dans un courant d'acide carbonique sec pendant quelques heures.

Le produit ainsi obtenu, distillé dans l'appareil même qu'on avait purgé de chlore par un courant de gaz carbonique, a été séparé en plusieurs fractions qui ont été essayées séparément. Le chlorure de phosphore était pesé dans une ampoule de verre qu'on brisait dans un flacon renfermant de l'eau fortement acidulée par l'acide azotique. On agitait le flacon, tant qu'il y restait des vapeurs, puis on ajoutait la dissolution d'argent. Les expériences ont donné les résultats suivants :

				Équiv. de phosphore.
I.	1,787	de protochlor. de phosphore bouillant de 76° à 77° exigent	4,208 d'arg.	= 31,01
II.	1,466	» 77° à 78°	3,454	= 31,00
III.	2,056	» »	4,844	= 31,00
IV.	2,925	id. d'une autre prépar. bouillant de 76° à 77°,5 exigent	6,890	= 31,04
V.	3,220	id. de 77°,5 à 78°	7,582	= 31,09

Ces expériences confirment celles de M. Schrötter. L'équivalent du phosphore ne paraît pas s'éloigner de 31 d'une quantité appréciable.

Équivalent de l'arsenic.

Les expériences de Berzelius attribuent 75,5 à l'équivalent de l'arsenic. J'ai trouvé dans divers essais des résultats plus rapprochés de ceux que M. Pelouze a publiés, et qui donnent 75 pour l'équivalent de ce corps.

				Equival. de l'arsenic.
I.	4,298	de chlor. d'arsenic exigent	7,673 d'arg.	= 74,97
II.	5,535	»	9,880	= 75,01
III.	7,660	d'un nouveau chlorure	13,686	= 74,86
IV.	4,680	d'un autre chlorure	8,358	= 74,92
			Moyenne	= 74,95

Équivalent de l'antimoine.

J'ai essayé sans succès de déterminer l'équivalent de l'antimoine, soit en réduisant les fleurs argentines d'antimoine, soit en réduisant le sulfure d'antimoine, soit en acidifiant l'antimoine par l'acide azotique. Je n'ai obtenu par ces divers procédés que des résultats très-discordants. En particulier, la réduction du sulfure d'antimoine par l'hydrogène a toujours donné lieu à un transport trop considérable de sulfure d'antimoine pour qu'on eût lieu de regarder les résultats obtenus comme susceptibles d'une suffisante précision. J'ai préféré la précipitation du protochlorure d'antimoine par l'argent dissous. Voici les résultats :

					Equival.
I.	1,876	de chlor. d'antim. exigent d'arg.	2,660	=	122,00
II.	4,336	»	6,148	=	122,00
III.	5,065	»	7,175	=	122,20
IV.	3,475	d'un autre chlorure	4,930	=	121,94

Les deux chlorures précédents avaient été préparés avec de l'antimoine très-pur et du chlore sec. Ils avaient été distillés plusieurs fois sur de l'antimoine en poudre fine.

J'ai fait en outre quelques essais au moyen de quelques kilogrammes de chlorure d'antimoine du commerce qui ont été distillés en les fractionnant. La première portion a été négligée, ainsi qu'un résidu représentant le cinquième de la masse qu'on a laissé dans la cornue.

V.	3,767	deuxième fraction	5,350	=	121,63
VI.	5,910	troisième fraction	8,393	=	121,73
VII.	4,828	quatrième fraction	6,836	=	122,32
			Moyenne	=	121,89

La concordance de ces divers chiffres semble satisfaisante. Le procédé opératoire que j'ai employé était d'ailleurs fort simple. Le protochlorure d'antimoine obtenu était dissous dans de l'eau acidulée d'acide tartrique. La précipitation

était effectuée ensuite, comme à l'ordinaire, au moyen de la dissolution d'argent. Je n'ai entrevu ni apparence de cause d'erreur particulière, ni irrégularité dans les résultats.

Équivalent du bismuth.

Le bismuth a été attaqué par le chlore gazeux et converti en chlorure, qu'on a distillé sur un excès de bismuth réduit en poudre.

Le chlorure de bismuth pesé dans un tube fermé était attaqué par une liqueur renfermant six ou sept fois son poids de carbonate de soude. L'acide carbonique se dégage; il se fait du sel marin et de l'oxyde de bismuth. La liqueur est jetée sur un filtre qu'on lave tant qu'il passe quelque trace de chlorure. Enfin on fait l'essai du liquide en le sursaturant par l'acide azotique et le précipitant par la dissolution d'argent.

Equival.

I. 3,506 de chlor. de bismuth exigent 3,545 d'arg. = 213,93

Ce chlorure fondu donnait un liquide brun où nageaient de rares flocons bruns. Il est probable que ces flocons provenaient de la carbonisation de quelques poussières organiques contenues dans les vases.

On a préparé une quantité nouvelle et plus considérable de chlorure de bismuth en opérant comme on l'a dit plus haut; mais, au lieu de recueillir en un seul produit le chlorure distillé, on l'a fractionné en trois échantillons distincts. Le premier, étant fondu, offrait encore une teinte légèrement brune; mais on n'y apercevait aucun flocon. Les deux autres étaient incolores. Voici les résultats qu'ils ont donnés :

II.	1er prod. d'un brun léger	1,149 exig.	1,168 d'arg.	212,2
III.	2e prod. incolore.	1,5965	1,629	211,0
IV.	»	2,1767	2,225	210,47
V.	»	3,081	3,144	211,0
VI.	»	2,4158	2,470	210,39

VII.	3e produit incolore	1,7107	1,752	209,88
VIII.	»	3,523	3,6055	210,08
IX.	»	5,241	5,361	210,27

Ainsi, en résumé, on aurait les équivalents suivants :

	Equival.
Chlorure contenant quelques flocons bruns....	213,93
Chlorure limpide, mais teinté de brun........	212,2
Chlorure incolore le plus volatil. Moyenne....	210,57
Chlorure incolore le moins volatil. Moyenne...	210,07

Le procédé employé pour cette détermination comporte, à la rigueur, quelques pertes de chlore. On peut donc admettre comme les meilleures celles de ces expériences où les quantités d'argent exigées pour la précipitation ont été les plus grandes. D'ailleurs, ce sont les dernières expériences qui sont dans ce cas, et naturellement ce sont celles où les manipulations ont été le mieux conduites. De plus, elles ont été effectuées avec le chlorure qui semblait présenter les conditions de pureté les plus favorables et les plus complètes. S'il fallait opter entre 210,5 et 210,0, je pense donc que ce dernier chiffre offrirait quelques garanties de certitude de plus que le premier. Mais lorsqu'il s'agit d'équivalents aussi élevés, on ne pourrait trop se montrer circonspect.

Les familles du fluor et de l'azote sont parallèles.

Si on compare terme à terme les équivalents des deux familles précédentes, on est frappé de la régularité des rapports qui existent entre eux.

Série du fluor.......	19	35,5	80	127	
Série de l'azote.......	14	31,0	75	122	210
Différence commune..	5	4,5	5	5	

Si l'équivalent du phosphore était ramené quelque jour à 30,5 par de nouvelles épreuves, il n'y aurait pas trop lieu

de s'en étonner en présence de ces singuliers résultats. Dès à présent, on a les égalités suivantes :

Fluor	19	+	108	=	127	Iode
Azote	14	+	108	=	122	Antimoine
Fluor	19	+	61	=	80	Brome
Azote	14	+	61	=	75	Arsenic

Et si plus tard on découvre dans la famille du chlore un nouveau terme dans le haut de l'échelle, on peut prédire sans trop de témérité qu'il aura pour équivalent 215 ou à peu près et qu'il viendra se placer au-dessus du bismuth.

Il n'est pas inutile de faire remarquer que les corps compris dans les deux familles que je compare ici ont pour caractère commun de se combiner avec des demi-volumes d'hydrogène et non des volumes entiers, ainsi que cela a lieu pour l'oxygène, le soufre, le carbone, etc.

En effet, chaque volume d'acide chlorhydrique et de ses analogues contient demi-volume d'hydrogène;

Et chaque volume d'ammoniaque et de ses analogues contient trois demi-volumes d'hydrogène.

Or j'ai prouvé, il y a trente ans, que ce caractère devenu classique était le plus important de tous ceux que j'avais essayé de mettre en usage pour établir la classification des corps non métalliques.

Les corps qui font partie de ces deux familles semblent donc avoir quelque chose de commun soit dans leur groupement moléculaire, soit dans le mode de division qu'affectent leurs molécules lorsqu'ils s'unissent à d'autres corps.

N'est-il pas très-digne d'intérêt dès lors qu'on puisse représenter la génération de leurs équivalents par la même formule :

$$a,$$
$$a + d,$$
$$a + 2d + d',$$
$$a + 2d + 2d' + d'',$$

qui donne, traduite en nombres :

14	Azote.......	14
14 + 16,5....... + 0,5....	Phosphore...	31
14 + 33 + 28.............	Arsenic......	75
14 + 33 + 56 + 19.......	Antimoine...	122
14 + 33 + 56 + 19 + 88.	Bismuth.....	210 (*)
19..........................	Fluor........	19
19 + 16,5	Chlore......	35,5
19 + 33 + 28...............	Brome......	80
19 + 33 + 56 + 19.......	Iode........	127

Le phosphore seul, parmi ces corps, exige une légère correction ; il n'est pas tout à fait assimilable au chlore.

Famille du carbone et des corps regardés comme ses analogues.

Le carbone, le bore, le silicium et le zirconium paraissaient avoir pour équivalents respectifs 6, 11, 21, 66.

On pouvait donc les représenter par

$$a,$$
$$a + d,$$
$$a + 3d,$$
$$a + 12d,$$

6.................	Carbone.
6 + 5 = 11....	Bore.
6 + 15 = 21....	Silicium.
6 + 60 = 66....	Zirconium.

Mais indépendamment des doutes qu'il est permis de conserver sur le véritable équivalent du zirconium, j'avoue

(*) Il n'est pas inutile de faire remarquer que si l'équivalent du bismuth atteignait 211, on pourrait le représenter lui-même par

$$14 + 66 + 112 + 19 = 211,$$

c'est-à-dire par

$$a + 4d + 4d' + d''.$$

que je n'ai pas regardé celui du bore et même celui du silicium comme suffisamment établis.

Équivalent du bore.

En effet, l'équivalent du bore repose sur des expériences trop incertaines pour qu'on puisse choisir entre trois équivalents également probables, savoir :

10,50
10,75
11,00

Berzelius assigne à l'équivalent du bore 10,91 ou 21,82, selon qu'on prend BO^3 ou BO^6 pour la formule de l'acide borique.

Voyons seulement ici sur quelles bases repose le chiffre 10,91, nous examinerons dans une autre occasion si l'acide borique doit être considéré comme formulé par BO^3 ou par BO^6.

Berzelius admet que le borax renferme 10 équivalents d'eau, 1 équivalent de soude, 6 équivalents d'oxygène et 1 équivalent de bore. Il cherche par expérience combien 100 parties de borax renferment d'eau et de soude. Il sextuple l'oxygène de la base, ce qui lui donne celui de l'acide.

Il est bien clair d'après cela que toutes les erreurs d'expérience s'accumuleront sur le nombre qui restera après la soustraction des précédents, c'est-à-dire sur le bore.

En conséquence, si l'on calcule la composition du borax avec les deux équivalents extrêmes 10,5 et 11 ou bien 21 et 22, on trouve que le borax contient :

10 HO......	90	90
Na O.......	31	31
O^6.........	48	48
B.........	21	22
	190	191

Pour 100 de borax :

			Expérience.
Eau........	47,3	47,1	47,1
Soude.....	16,3	16,2	16,3
Oxygène...	25,2	25,1	»
Bore.	11,2	11,6	»
	100,0	100,0	

c'est-à-dire que l'une des formules concorde avec la détermination de l'eau et l'autre avec celle de la soude, ce qui ne permet guère le choix. En outre, comme il suffit de $\frac{5}{1000}$ d'erreur sur les résultats directs de l'expérience pour produire $\frac{5}{100}$ d'erreur sur le nombre cherché, c'est-à-dire l'équivalent du bore, il est impossible d'affirmer d'après ce qui précède qu'il y ait lieu de fixer cet équivalent à 11 plutôt qu'à 10,5 ou à tout autre nombre intermédiaire.

M. Deville ayant trouvé que

I. $0^{gr},6763$ de chlorure de bore, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le bore, donnent 2,477 de chlorure d'argent, on en déduit 11,0 pour l'équivalent du bore.

II. $2^{gr},446$ de bromure de bore, provenant de l'action directe du brome sur le bore, donnent 5,496 de bromure d'argent; on en déduit 11,0 pour le même équivalent.

On avait donc pu considérer la discussion comme décidée, mais une nouvelle expérience est venue tout remettre en doute :

III. $0^{gr},923$ de chlorure de bore, obtenu par l'action directe du chlore sur le bore, a donné, en effet, 3,395 de chlorure d'argent, d'où l'on déduit 10,6 pour l'équivalent du bore.

Il est donc à craindre que le chlorure de bore ne soit pas toujours bien pur, quoique préparé avec tout le soin possible.

Il est d'autant plus nécessaire cependant que l'équivalent du bore soit fixé d'une manière définitive et que la place de ce corps soit précisée dans un arrangement naturel,

que rien ne prouve que le carbone, le bore et le silicium appartiennent à la même famille. Je ne serais pas surpris qu'on fût conduit à les séparer complétement désormais.

J'ai admis dans cette discussion que l'équivalent du sodium est représenté par 23, ce qui diffère un peu de l'équivalent de Berzelius. Voici sur quelles expériences je me suis fondé.

Équivalent du sodium.

Du sel marin exempt de toute trace de sulfate et de sel magnésien, purifié par dix cristallisations successives, a été fondu dans un creuset de platine, puis est devenu l'objet des expériences suivantes :

I.	2,0535	de sel marin exigent	3,788	d'argent.
II.	2,169	»	4,0095	»
III.	4,3554	»	8,0425	»
IV.	6,509	»	12,0140	»
V.	6,413	»	11,8375	»

Du sel marin préparé au moyen du résidu de la calcination de beaux cristaux d'acétate de soude exempts de sulfate, a été de même purifié encore par quatre cristallisations, puis séché et fondu. Il a donné les résultats suivants :

VI.	2,1746	de sel marin exigent	4,012	d'argent.
VII.	5,113	»	9,434	»

Ces résultats conduisent aux nombres suivants pour l'équivalent du sodium :

I.	23,040
II.	22,950
III	22,999
IV	23,012
V	23,008
VI	23,038
VII	23,033
Moyenne...	23,014

Équivalent du silicium.

Les expériences récentes de M. de Marignac démontrent que l'acide fluosilicique est isomorphe avec l'acide fluostannique et que l'équivalent du silicium doit être calculé de façon à représenter la silice par $Si O^2$ et non par $Si O^3$. Elles donnent ainsi raison à des vues fort anciennes que j'avais déduites de la constitution du fluorure de silicium gazeux et du chlorure de silicium en vapeur, et il serait sans motif de faire désormais une plus longue concession à l'opinion commune. Je calculerai donc l'équivalent du silicium, en admettant $Si O^2$ pour la formule de l'acide silicique.

J'ai trouvé dans une première expérience des résultats très-analogues à ceux de M. Pelouze,

				Equiv.
I.	2,899	de chlorure de silicium exigent	7,3558 d'arg.	=14,12

Mais, en opérant sur du chlorure de silicium purifié avec les précautions les plus attentives par des distillations réitérées et dont le point d'ébullition s'était maintenu invariable à 59 degrés sous la pression de $0^m,760$, j'ai obtenu les résultats suivants :

				Equiv.
II.	1,242	de chlorure de silicium exigent	3,154 d'arg.	=14,06
III.	3,221	»	8,1875 »	=13,96
			Moyenne...	14,01

Le chlorure de silicium étant contenu dans une ampoule qui en est remplie, la correction pour l'air qu'il déplace est facile et exacte. L'ampoule étant brisée par une vive secousse dans un flacon fermé contenant de l'eau, il ne se perd rien, puisqu'on peut agiter tant que l'air du flacon semble un peu nébuleux. La précipitation de l'argent ne paraît d'ailleurs gênée en rien par la présence de la silice.

Ainsi, l'expérience ne peut être altérée que par des causes

dues à quelque impureté du chlorure de silicium. On peut y redouter la présence des chlorures de fer ou d'aluminium qu'il est facile d'écarter et qui élèveraient l'équivalent, ou bien celle de l'acide chlorhydrique et du gaz chloroxycarbonique dont l'élimination est moins facile. Le premier tend à abaisser l'équivalent, le second à l'élever.

Je n'oserais pas affirmer que, malgré tous mes soins, le chlorure que j'ai employé ne retînt pas des traces de gaz acide chlorhydrique; les chimistes savent avec quelle opiniâtreté il reste dissous dans les liquides de ce genre. J'ose croire pourtant que s'il en était resté après les rectifications exercées sur de grandes masses où l'on avait toujours eu soin de sacrifier les premiers liquides, la quantité en était négligeable. En ce qui concerne le gaz chloroxycarbonique, je n'ai pu me procurer de chlorure de silicium qui, dissous dans l'eau en quantités un peu notables, ne fît pas reconnaître à l'odeur la présence de quelque trace de ce gaz dans l'atmosphère du flacon.

L'incertitude qui reste encore dans mon esprit sur le véritable équivalent du bore, m'empêche, quant à présent, de présenter les arrangements que j'ai aperçus dans les deux familles auxquelles servent de type le bore et le silicium que je suis disposé à séparer l'un de l'autre. On trouvera dans un second Mémoire cette partie de mon travail.

Famille de l'oxygène et des corps analogues.

L'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure forment une famille très-naturelle de quatre corps dont les équivalents respectifs sont volontiers considérés comme étant représentés par 8, 16, 40, 64.

Celui du sélénium, placé au-dessous de 40 par Berzelius, m'avait semblé devoir être réellement porté à 40 par des expériences directes sur la formation du chlorure de sélénium. En effet, j'avais obtenu les résultats suivants :

					Equival.
0,549	de sélénium donnent	1,525	de chlorure	=	39,94
1,756	»	3,123	»	=	39,92
1,549	»	2,129	»	=	40,40

Ces résultats, dont le dernier m'inspira pourtant quelques doutes sur les précédents, étant admis, on devait en conclure que dans ce groupe de corps, l'équivalent du premier d'entre eux, l'oxygène, étant représenté par 8, et la différence entre 8 et 16, premier et second terme de la progression, étant aussi égale à 8, les valeurs de a et de d semblaient les mêmes. On pouvait donc les représenter, soit par

$$\begin{gathered} a, \\ 2a, \\ 5a, \\ 8a, \end{gathered}$$

c'est-à-dire comme des modifications allotropiques d'un même corps, soit par

$$\begin{aligned} &a, \\ &a + d, \\ &a + 4d, \\ &a + 7d, \end{aligned}$$

c'est-à-dire comme des modifications d'un corps par addition d'un autre corps intervenant par quantités déterminées par la loi des proportions multiples.

L'analogie indiquait cette dernière forme comme celle qu'il convenait de préférer. Puisqu'on ne pouvait pas représenter avec la seule valeur de a les divers corps compris dans les séries précédentes, il fallait bien y faire intervenir la valeur de d. Dès lors il paraissait peu probable que la série de l'oxygène et du soufre fût soustraite à la règle commune, et il restait seulement à remarquer à son sujet que le premier terme de la progression et sa raison étaient l'un et l'autre représentés par 8; c'est-à-dire qu'on avait $a = d$.

On avait donc en somme comme série probable :

8.............	Oxygène.
8 + 8 = 16..	Soufre.
8 + 32 = 40..	Sélénium.
8 + 56 = 64..	Tellure.

Équivalent du sélénium.

On comprendra que j'aie cherché à mettre plus complétement en évidence une relation aussi remarquable par sa simplicité et que j'aie fait de nouveaux efforts pour établir l'équivalent du sélénium sur une base certaine. Or, je remarquai que ce poids diminua et devint plus constant lorsque j'eus pris la précaution de faire passer le chlore en excès provenant de la préparation du chlorure dans une courbure refroidie à — 20 degrés, puis dans un tube plein d'amiante où le gaz devait se dépouiller soit de tout le chlorure de sélénium en vapeur, soit de celui qui aurait été entraîné mécaniquement. Dans la courbure il se fit toujours un dépôt de chlorure en poudre. Dans le tube plein d'amiante au contraire les variations de poids furent toujours inappréciables. L'appareil dont je me suis servi, *Pl. III*, *fig.* 4, reçoit le sélénium dans les boules placées du côté par où le chlore arrive. La courbure plonge dans le mélange réfrigérant. Voici mes nouveaux résultats :

						Equiv.
I.	1,709	de sélénium donnent	3,049	de chlorure	=	39,79
II.	1,810	»	3,219	»	=	39,83
III.	1,679	»	3,003	»	=	39,69
IV.	1,498	»	2,688	»	=	39,60
V.	1,944	»	3,468	»	=	39,77
VI.	1,887	»	3,382	»	=	39,61
VII.	1,935	»	3,452	»	=	39,79
				Moyenne	=	39,73

Je considère, en conséquence, l'équivalent du sélénium comme étant représenté par 39,75.

Je n'ai pas à revenir sur l'équivalent de l'oxygène que j'ai déterminé autrefois, ni sur celui du soufre dont je me

suis occupé au commencement de cet écrit. Ils sont représentés le premier par 8 et le second par 16.

Le tellure m'a paru avoir un équivalent supérieur à 64 et même plus élevé que 64,2, qui serait le chiffre le plus fort donné par les expériences de Berzelius. J'ai trouvé 64,5. Cette détermination sera discutée avec celle de l'osmium dans un autre Mémoire, à l'occasion de l'emploi d'un appareil nouveau que je ne puis décrire dans celui-ci.

Je place à côté de ces quatre corps l'osmium dont l'équivalent se trouve compris entre 99,2 et 99,8 et qui aurait en moyenne 99,5.

Famille du calcium et de ses analogues.

C'est encore par une différence égale à 8 ou à ses multiples que sont reliés entre eux le magnésium, le calcium, le strontium, le barium et le plomb, lorsqu'on les représente par

12..................	Magnésium.
12 + 8 = 20.. ..	Calcium.
12 + 32 = 44.....	Strontium.
12 + 56 = 68.....	Barium.
24 + 80 = 104.....	Plomb.

Mais encore bien que les chimistes qui ont fait des spéculations sur ces sortes de questions aient admis tous ces chiffres comme vrais ou vraisemblables, il faut convenir que des expériences très-dignes de confiance placent l'équivalent du magnésium au-dessus de 12, celui du barium au-dessus de 68, enfin ceux du strontium et du plomb au-dessous de 44 et de 104. Il faut ajouter que l'équivalent du calcium lui-même a été mis en doute. Il était nécessaire, dès lors, de les revoir tous avec la plus scrupuleuse attention.

Équivalent du magnésium.

La préparation d'un chlorure de magnésium anhydre et exempt de magnésie est une des opérations les plus chanceuses que je connaisse.

En outre, je suis porté à croire que je n'ai pas pu obtenir

du chlorure de magnésium pur, malgré tous mes efforts. En effet, la magnésie semble agir comme l'alumine et le charbon animal, c'est-à-dire qu'elle retient trace de tous les corps solubles avec lesquels elle a été en contact.

J'ai eu souvent pour l'équivalent du magnésium de 12,4 à 12,6. Mais les chiffres placés autour de 12,25 ont été les plus nombreux, quand je ne découvrais pas d'impuretés dans les produits employés. Toutefois, j'ai rencontré plusieurs fois l'équivalent 12 adopté par MM. Marchand et Scheerer, et si je ne m'y suis pas arrêté, c'est que je n'ai pas pu le retrouver à volonté. J'ai opéré d'abord au moyen de la magnésie blanche du commerce que j'avais purifiée moi-même par des lavages abondants. Je la dissolvais dans l'acide chlorhydrique pur. Le chlorure ainsi obtenu était évaporé deux ou trois fois à sec, puis redissous avec les précautions nécessaires pour en séparer la silice qu'il n'est pas rare de trouver dans la magnésie blanche du commerce. On le traitait ensuite par une petite quantité d'oxalate pur d'ammoniaque. Le plus souvent il n'y avait pas de précipité, cependant on obtenait quelquefois un dépôt sensible d'oxalate de chaux : après l'avoir séparé, on évaporait de nouveau. Enfin, on dissolvait le chlorure à froid dans l'alcool pur, en vue d'éliminer des traces de sulfate. La dissolution alcoolique était évaporée à sec.

Le chlorure ainsi purifié était séché dans un tube de verre sous l'action prolongée d'un courant de gaz chlorhydrique sec au rouge naissant, le chlorure étant déjà disposé dans la nacelle de platine où il devait être fondu. On portait ensuite la nacelle dans le tube de porcelaine où elle recevait pendant quelques heures l'action de la chaleur rouge, toujours sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec. Enfin, on balayait le tube au moyen d'un courant d'acide carbonique et on recevait la nacelle toute chaude dans un flacon à l'émeri, où s'effectuait la pesée.

Il est si difficile de détruire la magnésie une fois qu'il s'en est formé, qu'en général, lorsqu'on met deux na-

celles dans le même tube, la première est moins chargée de magnésie que la seconde, sur laquelle agit un gaz chlorhydrique un peu humide. Le passage d'un grand excès de gaz chlorhydrique sec ne suffit pas à corriger cet inconvénient.

Les trois premières expériences ont été effectuées sur un tel produit. Mais l'irrégularité des résultats de douze ou quinze expériences semblables m'a conduit à tenter d'autres moyens de préparation. J'ai précipité la magnésie du sulfate par le carbonate d'ammoniaque et je l'ai traitée comme la précédente. J'ai extrait la magnésie de l'acétate obtenu du sulfate de magnésie et de l'acétate de plomb. J'ai préparé directement du chlorure de magnésium avec le chlorure de barium et le sulfate de magnésie. Les résultats n'ont pas été plus nets, comme on va le voir.

					Equiv.
I.	2,203*	de chlor. de magnésium exig.	4,964	d'arg.	=12,43
II.	2,5215	»	5,678	»	=12,47
III.	2,363	»	5,325	»	=12,42
IV.	3,994	»	9,012	»	=12,34
V.	2,578	chlorure nouveau	5,834	»	=12,23
VI.	2,872	»	6,502	»	=12,22
VII.	2,080	»	4,710	»	=12,20
VIII.	2,214	autre chlorure	5,002	»	=12,30
IX.	2,086	autre chlorure	4,722	»	=12,21
X.	1,688	»	3,823	»	=12,19
XI.	1,342	autre chlorure	3,031	»	=12,31

Dans ces expériences, le chlorure de magnésium peut se présenter sous trois conditions bien distinctes : 1° pur, entièrement soluble et neutre ; le cas est rare ; 2° contenant des quantités plus ou moins notables de magnésie très-divisée, facilement soluble dans les acides ; le chlorure possède une réaction alcaline ; 3° contenant des quantités diverses de magnésie sableuse, dure, difficile à dissoudre dans les acides ; le chlorure est neutre.

Quand la magnésie est soluble dans les acides, le chlorure n'a pas été longtemps chauffé ; quand elle est dure et cohé-

rente, le chlorure a été longtemps et fortement chauffé.

La magnésie dure, ainsi obtenue, est cristallisée. Le microscope y montre des plaques transparentes en grand nombre et beaucoup d'entre elles présentent des lames hexagonales régulières.

La magnésie cristallise donc dans son chlorure, comme le peroxyde de fer dans le sel marin. En ce point, elle diffère de la chaux.

En résumé, l'équivalent du magnésium estimé à 12,5 environ par Berzelius est trop élevé. J'ai reconnu que ceux de mes résultats qui donnaient ce chiffre étaient toujours entachés de causes d'erreur dues à l'impureté des produits. En admettant 12,25, on serait plus près de la vérité ; mais avant d'accepter ce chiffre lui-même, il faudrait être sûr de le retrouver plus constamment. Tant qu'on n'y sera pas parvenu, on peut conserver le chiffre 12.

Équivalent du calcium.

On a traité du marbre blanc par de l'acide chlorhydrique pur étendu de quatre fois son poids d'eau distillée. La dissolution obtenue a été mise en contact avec un excès de lait de chaux, préparé avec de la chaux provenant du même marbre. La liqueur filtrée, évaporée à sec et reprise par l'acide chlorhydrique, a fourni un chlorure qu'on a exposé à l'action de l'acide chlorhydrique dans des nacelles de platine portées à la chaleur rouge. Pour la première on s'est contenté de pousser le chlorure à fusion ; la seconde a été chauffée pendant une heure et demie, et les suivantes pendant huit à dix heures. Voici les résultats :

I.	2,738	de chlorure de calcium exigent	5,309	d'argent.
II.	2,436	»	4,731	»
III.	1,859	»	3,617	»
IV.	2,771	»	5,3885	»
V.	2,240	»	4,3585	»

On tire de ces résultats les nombres suivants pour l'équivalent du calcium :

I.	20,19	Résultats non compris dans la moyenne.
II	20,11	
III.	20,00	
IV.	20,03	
V.	20,00	
	20,01	moyenne.

Il est évident que le chlorure des nacelles I et II retenait encore des traces d'humidité qu'une action plus prolongée de la chaleur a fait perdre aux nacelles suivantes. On ne peut s'expliquer autrement la différence qui se remarque entre ces premiers résultats et les derniers.

Équivalent du strontium.

Du nitrate de strontiane en beaux et volumineux cristaux a été dissous. On a ajouté à la dissolution $\frac{1}{20}$ du poids du sel en acide sulfurique concentré, et on a fait bouillir la liqueur *pendant une demi-heure*. La liqueur filtrée et évaporée, on a converti le nitrate en chlorure qu'on a maintenu en fusion dans la nacelle de platine pendant quelque temps sous l'influence d'un courant de gaz chlorhydrique sec.

						Equiv.
I.	3,506	de ce chlorure exigent	4,767	d'argent	=	43,93
II.	1,996	»	2,709	»	=	44,10
III.	2,073	»	2,816	»	=	44,00

On aurait donc déduit de ces résultats 44 pour l'équivalent du strontium, mais les expériences suivantes montrent que la purification du chlorure n'avait pas été assez énergique.

On a pris 500 grammes de chlorure de strontium bien cristallisé et après les avoir dissous on a ajouté à la liqueur 25 grammes d'acide sulfurique concentré. On a fait bouillir le liquide *pendant deux heures*. Après filtration et évaporation, on a redissous la masse dans l'acide chlorhydrique bouillant, et on a recueilli le chlorure déposé par le refroi-

dissement. Enfin, on a fondu le chlorure de strontium dans l'acide chlorhydrique gazeux. Le produit était tout à fait neutre.

						Equiv.
IV.	3,137	de ce chlorure exigent	4,280	d'argent	=	43,65
V.	1,982	cristallisé une deuxième fois dans l'acide chlorhydrique.	2,705	»	=	43,64
VI.	3,041	»	4,142	»	=	43,79
VII.	3,099	cristallisé une troisième fois dans l'acide chlorhydrique.	4,219	»	=	43,84
				Moyenne...		43,73

En examinant avec attention les produits des préparations précédentes, on reconnut que le chlorure de strontium fondu diffère complétement des chlorures de magnésium et de calcium qui sont cristallisés en larges lames transparentes et du chlorure de barium qui, cristallisé en petits prismes opaques, prend l'aspect du verre dévitrifié. Le chlorure de strontium est un véritable *strontium corné*. Il est vitreux, transparent et n'offre aucun indice de cristallisation. La moindre impureté trouble cette transparence et donne un aspect opalin à la masse ou du moins à quelques-unes de ses parties.

En tenant compte de cette remarque, on prépara de nouveau du chlorure de strontium pur. Pour cela on fit dissoudre 500 grammes de chlorure de strontium déjà purifié par des cristallisations répétées en grand. On ajouta 25 grammes d'acide sulfurique concentré à la dissolution, et après une digestion de trois jours on fit bouillir le mélange pendant douze heures. Au bout de ce temps, le chlorure fut précipité par l'acide chlorhydrique, puis dissous à cinq reprises successives dans l'acide chlorhydrique bouillant et séparé de celui-ci par cristallisation. Dès la seconde dissolution, les eaux mères demeurèrent incolores. Dans la première, la présence du chlorure de fer était manifeste malgré la pureté apparente des produits employés.

Enfin, le chlorure ainsi purifié fut fondu dans une nacelle de platine sous l'influence du gaz chlorhydrique sec, qui fut lui-même déplacé à la fin de l'opération par un courant d'acide carbonique sec.

Ainsi préparé, le chlorure de strontium était tout à fait transparent, incolore et vitreux.

					Equiv.
VIII.	3,356 de ce chlorure exigent	4,574	d'argent	=	43,74
IX.	6,3645 »	8,667	»	=	43,80
X.	7,131 »	9,712	»	=	43,79
			Moyenne...		43,77

Les expériences précédentes montrent que le strontium ne peut pas avoir 44 pour équivalent, mais rien ne prouvait absolument qu'en répétant les procédés de purification qui l'avaient abaissé vers 43,75, il ne se fût pas rapproché de 43,50, et il était essentiel de s'assurer que 43,75 était la limite à laquelle s'arrêtait le poids de l'équivalent de ce métal, et qu'il y devenait invariable.

A cet effet, j'ai pris 2 kilogrammes de chlorure de strontium que j'ai traités par l'acide sulfurique et que j'ai précipités ensuite par l'acide chlorhydrique. Une portion de ce chlorure a été fondue, le reste a été traité de nouveau par l'acide sulfurique, puis précipité par l'acide chlorhydrique. Ce second produit a été fondu en partie, et ce qui restait a été traité de nouveau par l'acide sulfurique et précipité par l'acide chlorhydrique. Le dernier produit a été fondu.

Les trois échantillons de chlorure destinés à l'analyse ont été fondus comme à l'ordinaire dans un courant de gaz chlorhydrique. Les trois produits avaient l'état et l'aspect vitreux, mais le premier était légèrement opalescent par places, les deux derniers transparents.

						Equiv.
I.	7,213 de chlorure	n° 1	=	9,811	d'argent.	43,90
II.	2,206 »	n° 2	=	3,006	»	43,75
III.	4,268 »	»	=	5,816	»	43,75
IV.	4,018 »	n° 3	=	5,477	»	43,73
					Moyenne des trois derniers...	43,74

Ainsi, quand l'équivalent apparent du strontium est égal à 43,90, on peut l'abaisser; mais une fois parvenu à 43,75, il reste stationnaire.

Ces résultats s'accordent avec ceux que M. de Marignac a publiés il y a peu de temps.

Les chimistes remarqueront que le strontium forme un chlorure corné, et qu'en cela il se rapproche plus du plomb et de l'argent que du magnésium, du calcium et du barium, dont les chlorures cristallisent quand on les laisse refroidir après leur fusion.

Si on compare sous ce point de vue les iodures de calcium, de strontium et de barium, on reconnaît de même que ceux de calcium et de barium cristallisent en se solidifiant après avoir été fondus, tandis que celui de strontium prend l'état vitreux.

Je n'ai pas examiné comment se comportent les bromures de ces trois métaux.

Équivalent du plomb.

On a traité de l'acétate neutre de plomb en beaux cristaux, au moyen de l'acide chlorhydrique, afin de le convertir en chlorure de plomb. On a purifié ce chlorure par six dissolutions successives dans l'eau bouillante chargée d'acide chlorhydrique et autant de cristallisations. Enfin on l'a desséché à 120 degrés. On en a tiré le résultat suivant :

13,450 de chlorure de plomb exigent 10,425 d'argent, d'où l'on a 103,80 pour l'équivalent du plomb.

L'équivalent du plomb ne pouvait donc pas s'élever jusqu'à 104. Il était même probable que de nouveaux essais l'abaisseraient, car j'avais lieu de supposer que le chlorure de plomb n'était pas encore sec : en conséquence je l'ai exposé à 200 degrés à l'action du vide sec; le produit ainsi préparé a donné les nombres inscrits sous le n° I.

Les analyses II et III ont été effectuées avec le même chlorure de plomb, mais on avait eu soin de le chauffer

à 250 degrés, sous l'influence d'un courant de gaz acide chlorhydrique, pendant six à huit heures.

Enfin les analyses IV et V se rapportent à un produit identique avec les précédents, mais exposé pendant six à huit heures à l'action du chlore sec à la température de 300 degrés.

Tous ces produits se dissolvaient exactement et complétement dans l'eau bouillante. La décomposition de ce chlorure par le nitrate d'argent n'offrait rien de particulier.

I.	9,897	de chlorure de plomb exigent	7,678	d'argent.
II.	18,384	»	14,255	»
III.	15,080	»	11,695	»
IV.	15,555	»	12,062	»
V.	19,057	»	14,780	»

Ces résultats m'auraient conduit à attribuer au plomb l'équivalent suivant :

I.	103,74
II.	103,78
III.	103,76
IV.	103,76
V.	103,74
Moyenne. . .	103,75

Mais cet équivalent eût été lui-même trop élevé. En effet, malgré les soins portés à sa dessiccation, le chlorure de plomb retenait de l'eau, et en conséquence tous ces nombres sont affectés d'une erreur constante. Malgré la température élevée à laquelle ils avaient été soumis, et quoique l'action de cette température eût été prolongée pendant un temps qui semblait bien plus long qu'il ne paraissait nécessaire pour amener leur dessiccation parfaite, tous ces chlorures perdaient encore 0,0001 de leur poids lorsqu'on les fondait dans un courant de gaz carbonique sec.

Cette perte n'est pas due entièrement à l'eau. Il se forme toujours un peu d'acide chlorhydrique au moment où elle se dégage. En recueillant celui-ci dans un tube de Liebig,

on trouve que pour 0,001 d'eau perdue il n'y a pas moins de 0,00001 d'acide chlorhydrique dégagé.

En corrigeant, d'après ces données, l'ensemble des cinq dernières expériences du tableau, on trouve que

Equiv.

77,876 de chlorure de plomb exigent 60,470 d'arg. = 103,58

J'ai vérifié ce résultat de la manière suivante :

8,700 de chlorure de plomb, chauffés pendant douze heures dans un courant de chlore sec, ont exigé 6,750 d'argent, ce qui donne 103,70 pour l'équivalent du plomb.

Mais 8,700 du même chlorure perdent par la fusion, toute correction faite pour le gaz chlorhydrique dégagé, 0,009 d'eau, ce qui ramène l'équivalent à 103,55.

La dessiccation du chlorure de plomb est si difficile, que, même après soixante heures de séjour dans une étuve à 250 degrés, la matière étant réduite en poudre fine, la fusion de 8,117 de chlorure en dégage encore 0,0046, d'eau et 0,0004 d'acide chlorhydrique.

Berzelius avait déjà fait les mêmes remarques.

Cette perte d'eau est toujours accompagnée d'une décrépitation appréciable. C'est donc à de l'eau interposée qu'il faut attribuer la cause d'erreur qui aurait pu faire illusion d'abord sur le véritable équivalent du plomb. Il est digne d'attention, à coup sûr, que cette eau entraîne toujours, en se dégageant, la décomposition de quelques traces de chlorure, et qu'une fois formé l'oxychlorure de plomb qui en provient résiste obstinément à l'action du chlore, et même à celle de l'acide chlorhydrique prolongée pendant des journées entières ; tant il est difficile d'expulser les produits volatils que la capillarité retient dans des poudres, ou de faire pénétrer certains gaz dans les cavités où d'autres produits gazeux sont emprisonnés par cette même capillarité.

Quoi qu'il en soit de la cause à laquelle il faut reporter la difficulté qu'on rencontre à obtenir le chlorure de plomb absolument sec, il ne me reste aucun doute sur l'équivalent

du plomb, qui est bien égal à 103,5, ainsi que l'avaient établi les expériences de Berzelius touchant la réduction de l'oxyde de plomb par l'hydrogène.

Les familles de l'oxygène et du magnésium sont parallèles.

Si on compare terme à terme les équivalents des deux familles précédentes, on trouve

	12	20	43,75	68,5	103,5
	8	16	39,75	64,5	99,5
Différence commune...	4	4	4	4	4

c'est-à-dire :

Oxygène...	8	Magnésium.	12
Soufre.....	16	Calcium...	20
Sélénium...	39,75	Strontium..	43,75
Tellure.....	64,5	Barium....	68,5
Osmium....	99,5	Plomb.....	103,5

où l'on trouve des régularités nombreuses, savoir :

Différence 19,75 du soufre au sélénium
et du calcium au strontium.
Différence 48,5 du soufre au tellure,
et du calcium au barium.
Différence 83,5 du soufre à l'osmium
et du calcium au plomb.

De telle sorte qu'en représentant par a l'oxygène ou le magnésium, on aurait :

a, oxygène ou magnésium,
$a + 8$, soufre ou calcium,
$a + 8 + 23,75$, sélénium ou strontium,
$a + 8 + 23,75 + 24,75$, tellure ou barium,
$a + 8 + 23,75 + 24,75 + 35$, osmium ou plomb.

Les équivalents se rangent en trois classes.

Parmi les corps dont les équivalents semblent suffisam-

ment connus, on trouve donc trois catégories distinctes où les équivalents paraissent être respectivement des multiples de 1, de 0,5 ou de 0,25 par un nombre entier.

Dans la première, on peut admettre les vingt-deux corps suivants :

Hydrogène.......	1	Molybdène......	48
Carbone.........	6	Cadmium........	56
Oxygène.........	8	Étain...........	59
Azote...........	14	Arsenic.........	75
Silicium.........	14	Brome..........	80
Soufre...........	16	Tungstène.......	92
Fluor...........	19	Mercure	100
Calcium.........	20	Argent..........	108
Sodium..........	23	Antimoine.......	122
Fer.............	28	Iode............	127
Phosphore.......	31	Bismuth........	210

Dans la seconde, on en aurait huit :

Manganèse......	27,5
Cobalt..........	29,5
Nickel..........	29,5
Chlore..........	35,5
Tellure.........	64,5
Barium.........	68,5
Osmium........	99,5
Plomb........	103,5

Dans la troisième enfin, on en compterait cinq :

Aluminium......	13,75
Cuivre..........	31,75
Zinc............	32,75
Sélénium.......	39,75
Strontium......	43,75

Parmi ces corps, je n'en ai guère classé que la moitié dans les quatre séries que j'ai signalées plus haut.

J'aurais voulu multiplier ces séries, mais je ne l'ai pas pu, la classification naturelle de quelques-uns des corps non métalliques et de la plupart des métaux étant encore bien incertaine, et le premier élément de la formation de ces séries, le plus nécessaire de tous, étant une bonne classification naturelle.

J'ai formulé à ce sujet, il est vrai, les deux propositions suivantes :

1°. *La classification naturelle des corps non métalliques est fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec l'hydrogène, sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.*

2°. *La classification naturelle des métaux et en général celle des corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène doit être fondée sur les caractères des composés qu'ils forment avec le chlore, et autant que possible sur le rapport en volumes des deux éléments qui se combinent et sur leur mode de condensation.*

L'hydrogène, qui se rapproche complétement des métaux, diffère, en effet, autant que possible des corps non métalliques proprement dits, et produit avec eux des composés stables et bien définis, gazeux ou volatils.

D'un autre côté, parmi les corps non métalliques véritables, celui qui s'unit le plus généralement et le mieux aux métaux, qui donne avec eux les composés les mieux caractérisés et les plus volatils, c'est le chlore.

Tout essai de classification des métaux par l'étude de leurs composés oxygénés, qui généralement sont fixes, n'a réussi à fournir autre chose qu'une classification artificielle, purement pratique.

Il est facile de s'assurer, au contraire, que tous les métaux qui ont pu être rapprochés sans incertitude en familles naturelles se ressemblent par la manière d'être et les affections de leurs chlorures, ainsi que par la composition

en volumes et le mode de condensation de ces composés.

Il est facile de voir, en outre, que pour la plupart ces chlorures sont cristallisables ou donnent du moins naissance à des composés qui cristallisent, ce qui permet d'ajouter aux données précédentes toutes celles qui peuvent être empruntées aux règles de l'isomorphisme.

Mais dans l'état actuel de la science, les données nous manquent encore tant au sujet de la densité de vapeur que de la forme cristalline exacte de beaucoup de chlorures métalliques, et j'ai dû en conséquence me borner d'abord à étudier les équivalents de ceux des corps simples qui constituent des groupes naturels bien constatés.

Considérations sur les corps réputés simples.

En rapprochant les résultats obtenus à l'égard des corps simples de ceux que donne la comparaison de deux séries ou familles naturelles de radicaux de la chimie organique, tels que les ammoniums et les éthyliums, on trouve qu'il existe entre eux la plus profonde analogie.

On a en effet,

Fluor.	19	Azote.	14	Diff. commune 5
Chlore..........	35,5	Phosphore..	31	
Brome..........	80	Arsenic. ...	75	
Iode............	127	Antimoine. .	122	
Magnésium	12	Oxygène. ..	8	Diff. commune 4
Calcium.........	20	Soufre.....	16	
Strontium.......	43,75	Sélénium. ..	39,75	
Barium..........	68,5	Tellure. ...	64,5	
Plomb..........	103,5	Osmium....	99,5	
Ammonium......	18	Méthylium .	15	Diff. commune 3
Méthylammonium.	32	Éthylium. .	29	
Éthylammonium. .	46	Propylium..	43	
Propylammonium.	60.. etc.	Buthylium..	57.. etc.	

Les radicaux de la chimie minérale, de même que les radicaux de la chimie organique, étant rangés quant aux poids de leurs équivalents sur une même droite pour une même famille, se rangent sur des droites parallèles pour deux familles comparables.

Cette analogie éveille naturellement tant de doutes sur la nature des corps simples et justifierait tant d'appréciations hasardées sur le plus ou moins de probabilité de leur décomposition, que je crois utile de dire ici ce que j'en pense, tout en montrant sur quelle filation d'idées cette analogie repose elle-même.

Dans le Mémoire que j'ai publié avec M. Boulay, il y a trente ans, sur les éthers composés, j'ai fait voir, ce qui était nouveau alors, que les formules atomiques étaient applicables à la représentation précise des réactions de la chimie organique aussi bien qu'à celles de la chimie minérale.

Plus tard, j'ai fait voir que l'existence des familles naturelles, si évidente dans les composés de la nature organique et en particulier dans les alcools et leurs dérivés, offrait l'occasion de découvrir, par leur étude attentive, les lois selon lesquelles se modifient par degrés successifs les propriétés de certains corps, tels que les ammoniums ou les radicaux des éthers, ainsi que leurs dérivés, qui, sans cesser de se ressembler dans leur constitution fondamentale, vont en s'éloignant de plus en plus les uns des autres, sous le rapport des apparences extérieures ou des caractères secondaires à mesure que leurs formules s'éloignent elles-mêmes.

Si j'ai même, dès cette époque, cru pouvoir dire qu'après avoir emprunté ses lois et ses formules à la chimie minérale, la chimie organique lui rendrait à son tour des lois et des formules découvertes pour sa propre utilité et dont elle aurait semblé d'abord devoir seule tirer profit, c'est que j'avais été conduit à apercevoir déjà toutes ces analogies

que je précise aujourd'hui davantage. En passant de l'esprit-de-bois à l'alcool et de l'alcool aux alcools supérieurs, on voit en effet l'équivalent s'élever, l'aptitude aux combinaisons et la stabilité des composés décroître, le point d'ébullition monter. De même, en passant du fluor au chlore, au brome, à l'iode; ou bien de l'oxygène au soufre, au sélénium, au tellure; ou bien encore de l'azote au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine; on voit aussi l'équivalent s'élever, l'aptitude aux combinaisons diminuer le plus souvent, et la stabilité des composés décroître, enfin le point d'ébullition monter.

Si je n'ai pas trouvé encore la cause positive de ces ressemblances, les remarques qui précèdent me donnent l'espoir d'y parvenir, et m'encouragent à poursuivre jusqu'au bout la vérification que j'ai entreprise. Quant à présent, j'ai au moins le droit de dire que si les radicaux composés de la chimie organique forment des séries naturelles, continues et parallèles, où l'on passe d'un terme à l'autre par l'addition ou la soustraction des mêmes éléments, les radicaux de la chimie minérale leur ressemblent en ce point et forment également des séries naturelles parallèles où l'on passe d'un terme à l'autre par la soustraction ou l'addition des mêmes quantités.

Puisque les radicaux de la chimie minérale offrent entre eux les mêmes relations générales que les radicaux de la chimie organique, il y a certainement lieu de rapprocher les deux chimies plus étroitement encore qu'on ne le fait aujourd'hui.

Mais peut-on conclure de ces faits que les corps réputés simples soient des corps composés? Peut-on en conclure surtout que leur décomposition soit sur le point de se réaliser? Tout en conservant une réserve motivée en pareille matière où il n'appartient qu'à l'expérience de prononcer, on peut d'abord avouer sans scrupule n'être pas convaincu que les corps simples des chimistes soient l'expression des

dernières limites du pouvoir d'analyse que la science puisse prétendre à connaître jamais.

Lorsque Lavoisier, renonçant à faire usage pour représenter les phénomènes chimiques des éléments un peu métaphysiques dont les philosophes du moyen âge croyaient avoir reçu la notion de l'antiquité, voulut fonder sur l'expérience seule la base solide de ses théories, il n'hésita pas à définir la chimie, la science de l'analyse.

C'est l'analyse, disait-il, qui fait voir que le sel n'est pas un élément, comme on le croyait, puisqu'elle le transforme en acide et en base;

C'est l'analyse qui montre que l'acide et la base ne sont pas des éléments non plus, puisqu'elle retire un radical non métallique de l'un, un radical métallique de l'autre, et de l'oxygène de chacun d'eux.

La chimie ne peut plus reconnaître comme simples des corps qu'elle décompose, et elle ne peut désigner sous ce nom que les corps qu'elle ne décompose pas.

C'est ainsi, ajoute Lavoisier, que la chimie marche vers son but, en divisant, redivisant et subdivisant sans cesse. Où sera le terme de ses succès? Nul ne saurait le dire. Ce que nous regardons comme simple, n'est autre chose que le terme pratique où s'arrête la subdivision, l'analyse, et non sans doute le terme vrai que la nature aurait marqué elle-même pour limite dernière à la décomposition des corps.

Aujourd'hui, beaucoup de chimistes, entraînés par le courant des opinions reçues, ne soupçonnent pas avec quel mélange heureux de hardiesse et de prudence Lavoisier avait établi de son temps la classification de ces corps qu'il était obligé d'appeler simples, puisque les forces de la chimie étaient impuissantes à les décomposer.

Il en fait cinq catégories, et il n'est pas sans intérêt de les envisager à distance à l'époque actuelle.

La potasse et la soude constituent l'une d'elles, mais

leur décomposition est à son avis si probable et si prochaine, qu'il n'hésite pas à les exclure du tableau des corps simples.

La baryte, la chaux, l'alumine, la magnésie, la silice, en constituent une autre. Pour lui, ce sont des oxydes, ce que l'expérience a confirmé, et il annonce leur réduction pour une époque plus ou moins éloignée; mais il leur donne place provisoire néanmoins dans son tableau des corps simples.

Il fait une classe à part des métaux connus alors, classe que beaucoup de métaux, découverts depuis soixante ans, sont venus augmenter de nombreuses espèces.

Il forme aussi une classe spéciale des corps non métalliques, trois exceptés, classe qui s'est enrichie de son côté par la découverte du chlore, du brome, de l'iode et du sélénium.

Mais, si Lavoisier s'est borné jusque-là à représenter fidèlement les résultats de l'expérience, tout en les interprétant avec une liberté que les travaux de ses successeurs ont bien justifiée, il ne renonce pas à établir une distinction, qui a disparu de l'enseignement, entre les corps indécomposables ou simples de la chimie, tels qu'ils sont donnés par l'expérience, et les éléments proprement dits.

Il est aisé de voir, en effet, que Lavoisier n'accordait pas aux métaux déjà si nombreux de son temps et aux corps non métalliques indécomposables comme eux, le caractère de substances élémentaires vraies.

Soit répugnance à considérer les éléments réels des corps comme devant être nombreux, ce qui ne s'accorde guère, en effet, avec l'économie que la nature met ordinairement à l'accomplissement de ses desseins, soit obéissance à des vues cachées dont il ne nous a pas laissé le secret, Lavoisier, tout en établissant l'existence de trente-deux corps indécomposables par les moyens connus de son

temps, et les considérant dès lors comme les corps simples relatifs de la chimie, admet aussi l'existence d'une classe de corps plus simples encore.

Ceux-là, au nombre de cinq, il en fait une classe expresse et il les désigne sous ce titre : *Substances simples qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps*. Ce sont : la lumière, le calorique, l'oxygène, l'azote, et l'hydrogène.

Lavoisier avait donc établi de la façon la plus claire : qu'il faut mettre de côté toute idée préconçue sur l'essence de la matière ; qu'il faut considérer la chimie comme la science qui apprend à décomposer les corps et à étudier les matériaux de moins en moins composés qu'on en retire ; que dans la pratique le titre de corps simples doit être réservé à ceux qu'elle ne parvient pas encore à dissocier, mais qu'il n'y a pas lieu de confondre ces corps simples qui marquent la limite des pouvoirs de l'expérience avec les éléments vrais des corps, éléments dont ils peuvent être séparés encore par des barrières que les forces connues ne parviennent point à briser.

Après lui tous les maîtres de la science n'ont pas eu d'autre opinion à ce sujet. Avec le fondateur de la chimie moderne, ils ont tous admis sans exception qu'il convient d'appeler corps simples de la chimie, ceux qui résistent aux forces de la chimie.

Sans prétendre que ces corps simples fussent les éléments mêmes des corps, ils ont pu toutefois laisser planer quelque incertitude sur leur opinion. En effet, en général ils n'ont plus parlé des éléments, convaincus, avec les contemporains de Lavoisier et avec Lavoisier lui-même, qu'en ce qui touche l'essence de la matière et la nature des éléments, pour me servir de leur langage, on sait si peu que, quoi qu'on en dise, on en dit toujours trop lorsqu'on en parle, et que le discours le plus sage sur un pareil sujet, c'est le moins long.

En établissant, comme je crois pouvoir le faire, que les radicaux de la chimie organique et les radicaux de la chimie minérale présentent des analogies manifestes soit dans leur arrangement par groupes naturels, soit dans les caractères des familles qu'ils constituent, on ne changera pas cette situation.

Il restera toujours vrai que la chimie considère comme composés les corps qu'elle décompose et comme non décomposables les corps qu'elle ne décompose pas.

Il restera également vrai que lorsqu'elle range parmi les corps indécomposables une matière quelconque, cela veut dire qu'elle a résisté aux forces, à toutes les forces dont elle dispose.

Par ces forces, il ne faut même pas entendre la chaleur, la lumière ou l'électricité seulement. L'expérience nous apprend qu'à de très-rares exceptions près, ces forces ne produisent aucune analyse ou décomposition que les forces chimiques ne puissent réaliser et qu'au contraire les forces de la chimie parviennent dans une foule d'occasions à décomposer des substances que la chaleur, la lumière ou l'électricité n'altèrent pas.

Le chimiste qui inscrirait dans la liste des corps non décomposables une substance qui aurait résisté à l'action des forces physiques et mieux encore à celle des forces chimiques, paraîtrait donc absolument dans son droit. Cependant cela ne lui suffit point encore. Il veut que cette substance ne se montre pas impropre à se combiner aux autres substances indécomposées, en un mot qu'elle n'agisse pas comme si ses affinités étaient déjà satisfaites.

Lavoisier disait, l'alumine et la chaux doivent être des oxydes, car elles refusent de se combiner à l'oxygène comme si elles en étaient saturées. Aujourd'hui, conformément à ce principe, personne ne rangera l'acide fluorhydrique parmi les corps simples, quand même on n'en aurait pas retiré de l'hydrogène, par cela seul que c'est un

corps qui ne s'unit en masse ni aux métaux ni aux corps non métalliques.

Les chimistes reconnaissent donc qu'un corps est simple ou plutôt qu'ils ont affaire à un radical non décomposable à ces trois signes:

1°. Qu'il résiste aux forces physiques;

2°. Qu'il résiste aux forces chimiques;

3°. Qu'il est apte à se combiner sans perdre de son poids avec les corps simples ou radicaux déjà connus.

On peut affirmer dès lors que toute recherche tendant à reconnaître si les radicaux ou corps simples ainsi définis résistent à l'application des forces chimiques et surtout à celle des forces physiques est sans objet, puisqu'on est convenu de ne les appeler *simples* qu'autant qu'ils jouissent de ces propriétés.

Il n'est pas plus nécessaire d'apprendre aux chimistes que les corps qu'ils ne peuvent pas décomposer ne se décomposent pas, qu'il ne le serait de leur apprendre que les corps composés se décomposent; ce sont deux vérités du même ordre.

Les chimistes ont poussé, en effet, l'analyse aussi loin que le permettait la puissance des forces dont ils disposent ou l'énergie des réactions dont les formules leur sont connues.

Ils ont fait mieux encore, car ils ont ramené, par cette analyse, tous les corps de la nature à se réduire à certains corps métalliques ou non métalliques montrant par des caractères communs incontestables et par une affinité mutuelle énergique qu'ils sont tous des radicaux du même ordre.

Lorsque dans cette situation il apparaît une raison de douter que ces radicaux soient des corps simples et que la chimie ait dit son dernier mot à leur sujet, faut-il recommencer cette suite de démonstrations parfaitement acquises qui prouvent qu'on n'a pas pu jusqu'ici les décomposer? Je ne le pense pas. Les manipulations infinies des labora-

toires de la science et de l'industrie depuis un siècle n'ont pu laisser à ce sujet aucun nuage dans les esprits. Il n'est pas question de revenir sur le passé; ce qu'il nous lègue, tout le monde le tient pour vrai et pour suffisamment prouvé. Il est question d'envisager l'avenir et de voir s'il est possible de faire un pas de plus. Mais, il s'agit, disons-le bien haut, d'un pas difficile, le plus difficile, à mon avis, que la science humaine ait jamais tenté, et qui exige autre chose dès lors que l'emploi de la chaleur ou l'application des forces électriques ordinaires.

En effet, si la chimie est une science nouvelle, les phénomènes chimiques sont aussi anciens que le monde, et ces radicaux de la chimie minérale qu'il s'agirait de soumettre à une décomposition ultérieure, ce n'est pas d'hier que les hommes les connaissent. Leur existence se révèle dès les premiers temps historiques, où déjà se révèle aussi en quelque sorte leur immutabilité. Lavoisier ne les a pas découverts; ils existaient : seulement, il les a rangés à leur vraie place. Il n'a pas découvert les réactions qui les produisent ou celles qui mettent en évidence leurs affinités naturelles; les arts les connaissaient; les laboratoires savaient en tirer profit : seulement, il en a donné l'explication, la théorie.

Décomposer les radicaux de la chimie minérale serait donc une œuvre plus difficile que celle que Lavoisier eut le bonheur d'entreprendre et d'accomplir. Car ce serait mettre en évidence non-seulement des êtres nouveaux et inconnus, comme on en découvre de temps en temps, mais des êtres d'une nature nouvelle et inconnue dont notre esprit ne peut par aucune analogie se représenter les apparences ou les propriétés. Ce serait porter l'analyse de la matière à un point que n'ont jamais atteint à la connaissance de l'homme ni les forces naturelles les plus énergiques, ni les combinaisons et les procédés de la science la plus puissante. Ce serait mettre à profit des forces que nous ignorons ou des réactions que nul n'a imaginées.

Il s'agit donc d'un de ces problèmes que la pensée hu-

maine a besoin de méditer pendant des siècles, où plusieurs générations peuvent user leurs forces et où l'analyse d'un Newton ne devient possible que lorsqu'elle a été préparée par les systèmes de plus d'un Copernic et par l'empirisme de plus d'un Képler.

Je me résume.

Les composés que les trois règnes offrent à notre étude se réduisent par l'analyse à un certain nombre de radicaux susceptibles d'être classés par familles naturelles;

Les caractères de ces familles, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie minérale, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie organique, montrent d'incontestables analogies;

Mais les radicaux de la chimie minérale diffèrent des radicaux de la chimie organique, en ce sens que s'ils sont composés, ils jouissent du moins d'une stabilité telle, que les forces connues sont incapables d'en opérer la décomposition;

Toutefois, cette analogie qui se révèle entre les radicaux de la chimie minérale et les radicaux de la chimie organique, autorise certainement à se demander si les premiers comme les seconds ne sont pas des corps composés.

Cependant il est nécessaire d'ajouter qu'elle ne donne aucune lumière sur les moyens d'opérer leur décomposition, et que si celle-ci se réalise jamais, ce sera par l'emploi de forces ou de réactions que nous ne soupçonnons même pas.

Les équivalents des corps simples ou radicaux de la chimie minérale semblent être tous des multiples d'une certaine unité qui serait égale à 0,5 ou 0,25 du poids de l'équivalent de l'hydrogène.

Lorsqu'on range dans une même série les équivalents des radicaux d'une même famille soit de la chimie minérale, soit de la chimie organique, le premier terme détermine le caractère chimique de tous les corps qui en font partie.

L'ammonium est reproduit dans toutes ses qualités essen-

tielles par les ammoniums composés. Le méthylium prête sa forme et ses allures à tous les radicaux des alcools et des éthers.

Le type du fluor reparaît dans le chlore, le brome et l'iode; celui de l'oxygène dans le soufre, le sélénium et le tellure; celui de l'azote dans le phosphore, l'arsenic et l'antimoine; celui du titane dans l'étain; celui du molybdène dans le tungstène, etc.

Comme si en appelant a le premier terme de la progression et d sa raison, on pouvait dire que dans tout équivalent $a + nd$ c'est a qui donne le caractère chimique fondamental et qui fixe le genre, tandis que nd détermine seulement le rang dans la progression et précise l'espèce.

Enfin, les équivalents des corps de deux familles naturelles peuvent se ranger dans des séries parallèles lorsqu'on opère sur les radicaux de la chimie minérale, tout comme lorsqu'on opère sur les radicaux de la chimie organique.

Explication de la Pl. III.

La *fig.* 1 et A, B, C, D, E et F représentent les tubes à robinets et à large orifice qui permettent de peser dans le vide tous les tubes contenant des matières pulvérulentes ou altérables à l'air. On se met ainsi à l'abri des erreurs dues à la condensation de l'air ou à celle de l'humidité.

Fig. 2 et G. Appareil pour la formation du chlorure et du sulfure d'argent.

Fig. 3 et I et K. Creuset de platine et chandelier portant deux toiles métalliques en platine pour la calcination des sels disposés à grimper.

Fig. 4. Appareil pour la formation du chlorure de sélénium.

NOTE RELATIVE A L'ACTION DE LA CHALEUR SUR LES DIVERSES VARIÉTÉS DE SOUFRE INSOLUBLE ;

Par M. Marcellin BERTHELOT.

Dans le dernier numéro de ce journal se trouvent rapportées les expériences de M. R. Weber relatives au dégagement de chaleur qui accompagne la transformation du soufre insoluble en soufre cristallisable. Cette publication m'engage à donner ici quelques expériences dont j'ai présenté le résumé à la Société Philomathique, il y a près d'un an.

J'ai étudié l'action de la chaleur sur les soufres insolubles dans plusieurs conditions très-distinctes :

1°. J'ai maintenu à 100 degrés les diverses variétés de soufre insoluble et déterminé la proportion de soufre insoluble non transformé, au bout de divers intervalles de temps.

2°. J'ai maintenu ces mêmes variétés à 111 degrés, c'est-à-dire au voisinage de la température de fusion du soufre octaédrique, et examiné les dégagements de chaleur auxquels peut donner lieu la transformation des soufres insolubles en soufre cristallisable.

I. — *Expériences faites à 100 degrés.*

Voici la liste des soufres sur lesquels j'ai opéré, dans l'ordre de leurs stabilités relatives :

1. Soufre insoluble extrait du soufre liquide durci des hyposulfites, récemment préparé.
2. Soufre insoluble extrait du soufre trempé.
3. Soufre insoluble extrait de la fleur de soufre.
4. Soufre de même origine que le précédent, mais ayant de plus éprouvé l'action des vapeurs d'alcool pendant un mois à la température ordinaire; cette circonstance avait transformé les $\frac{4}{5}$ de la masse en souf e cristallisable que j'avais séparé ultérieurement, à l'aide du sulfure de carbone.

5. Soufre insoluble extrait du chlorure de soufre.

6. Le même, autre préparation.

Voici les résultats obtenus :

	Sur 100 parties de soufre, demeurent insolubles au bout de					
	5 minutes.	15 minutes.	30 minutes.	1 heure.	2 heures.	5 heures.
1. (Hyposulfites.)	16	Entièrement transformé.	"	"	"	"
2. (Trempe.) ...	71,5	54	20	0,3	"	"
3. (Fleur.)......	88	60	51	23	11	7,5
4. (Fleur.)......	88,5	74,5	"	31	25	14
5. (Chlorure.)...	63 } ramollis.	36	29	15	13,5	11
6. (Chlorure)...	57 } ramollis.	30	27	15	13	11

D'après ce tableau on voit que :

1°. Le soufre des hyposulfites est changé complétement au bout d'un quart d'heure, c'est le moins stable.

Il se transforme assez rapidement pour que l'on puisse constater les phénomènes calorifiques qu'il éprouve au même moment : dans une expérience, la température d'un thermomètre noyé dans la masse de ce soufre s'est élevée à 107 degrés; le soufre s'était aggloméré, mais sans entrer en fusion.

2°. Le soufre insoluble extrait du soufre trempé ne résiste qu'une heure, plus que le soufre insoluble des hyposulfites, moins que le soufre insoluble de la fleur ou du chlorure de soufre. Ces différences s'accordent avec la stabilité de ces divers soufres vis-à-vis du temps et des agents chimiques, comme je l'ai dit ailleurs.

3°. Le soufre insoluble extrait de la fleur n'est pas encore complétement changé au bout de cinq heures et présente une stabilité sensiblement différente dans les deux échantillons : celui qui avait résisté à l'action prolongée de la vapeur d'alcool s'est trouvé le plus stable, ce qui était facile à prévoir.

4°. Le soufre insoluble extrait du chlorure, au moins aussi stable que celui de la fleur, présente une circonstance curieuse : sa transformation commence beaucoup plus vite, ce qui me parait dû à la présence du soufre mou insoluble et non arrivé à sa cohésion définitive contenu dans les échantillons employés, dont la préparation était récente. En effet le soufre insoluble préparé, soit au moyen du soufre trempé, soit au moyen du chlorure de soufre, conserve pendant longtemps une certaine mollesse, une certaine plasticité qui retardent beaucoup sa purification et changent en partie ses réactions et ses propriétés. Ce n'est qu'au bout de quelques mois qu'il peut acquérir sa cohésion définitive.

Quoi qu'il en soit, si l'on compare la transformation du soufre insoluble extrait du chlorure à la transformation du soufre insoluble extrait de la fleur, à partir du premier quart d'heure seulement, on remarquera que le changement du premier soufre est en réalité plus lent que celui du second. Car, sur 36 parties du premier, au bout de quatre heures quarante-cinq minutes, 11 parties, près du tiers, demeuraient insolubles; tandis que sur 74,5 parties du second, au bout du même temps, 14 parties, moins du cinquième, étaient encore insolubles.

L'ordre des stabilités vis-à-vis de la chaleur est encore ici le même que vis-à-vis des agents chimiques, pourvu que l'on tienne compte de la cause perturbatrice signalée plus haut.

II. — *Expériences faites à* 111 *degrés.*

La transformation des soufres insolubles en soufre cristallisable est trop lente à 100 degrés, dans la plupart des cas, pour permettre de constater aisément les dégagements de chaleur qui l'accompagnent. Le soufre insoluble des hyposulfites, d'après mes expériences, et celui du soufre trempé, d'après celles de M. Weber, sont les seuls qui se prêtent aisément à ce genre de recherches. Mais j'ai mis

en évidence ce dégagement de chaleur en opérant au voisinage de la température de fusion du soufre octaédrique.

Voici comment j'ai opéré :

Dans un tube de verre mince on introduit quelques grammes de soufre et un thermomètre sensible. On place le tube dans un bain d'huile maintenu entre 110 et 112 degrés. Dans ces conditions :

1°. Le soufre insoluble extrait du soufre trempé fond bientôt et la température s'élève de quelques degrés au-dessus de la température du bain. Au bout d'un quart d'heure, le thermomètre plongé dans le soufre et le thermomètre plongé dans l'huile marquent la même température; le soufre renferme encore 6 centièmes de soufre insoluble.

2°. Le soufre insoluble extrait de la fleur de soufre se comporte de la même manière : seulement le dégagement de chaleur est notablement plus intense et dure plus d'une demi-heure. Au bout d'une heure, le soufre renferme encore 9 centièmes de soufre insoluble.

3°. Le soufre insoluble, extrait récemment du chlorure, se comporte comme le précédent. Le dégagement de chaleur est encore plus intense et plus prolongé. Au bout d'une heure, tout est changé en soufre cristallisable.

Ainsi les soufres insolubles, au moment où ils deviennent soufre cristallisable, dégagent de la chaleur en proportion sensible : mais la lenteur de ce dégagement indique un changement moléculaire profond dans le corps soumis à l'expérience.

La durée du dégagement de chaleur et son intensité, avec les divers soufres, correspondent d'ailleurs, d'une manière générale, avec leur stabilité relative.

Comme le soufre insoluble n'acquiert pas tout d'abord sa cohésion définitive et demeure longtemps mou et plastique, alors même qu'il est déjà isolé à l'état insoluble, je me suis demandé si les dégagements de chaleur observés dans sa transformation ne seraient pas dus précisément à cet état mou et transitoire.

Pour résoudre ce doute, autant que possible, il suffit d'opérer sur des échantillons de soufre insoluble très-anciennement préparés. Les miens remontaient seulement à peu de mois, mais j'ai pu éclaircir la question en extrayant le soufre insoluble contenu dans une fleur de soufre qui date de près de cinquante ans.

Ce soufre insoluble, chauffé à 110 degrés, a dégagé également de la chaleur : seulement le dégagement est plus lent et semble moins considérable que celui qui répond à la fleur de soufre récente. Une température de 110 degrés, soutenue pendant dix minutes, l'agglomère sans le fondre, et il contient encore 83 centièmes de soufre insoluble. Au bout d'une demi-heure à 111 degrés, il n'est pas encore complétement fondu et renferme 10 centièmes de soufre insoluble non transformé.

Cette expérience paraît établir que les dégagements de chaleur observés sont réellement dus, au moins pour une partie, à la transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique.

Les différences observées à cet égard entre les diverses variétés de soufre insoluble confirment les observations que j'ai déjà publiées sur la multiplicité de ces variétés et fournissent de nouveaux caractères propres à les distinguer.

La nécessité d'un certain temps pour changer les soufres insolubles et particulièrement celui du soufre trempé en soufre cristallisable, s'accorde également avec mes opinions sur les causes de la formation du soufre insoluble sous l'influence de la chaleur.

En effet, j'ai attribué cette formation, non à la trempe même et à la conservation anormale de chaleur latente qui en résulte, mais à la permanence à la température ordinaire d'un état moléculaire nouveau acquis par le soufre entre 160 et 170 degrés.

Si l'on trempe du soufre octaédrique, chauffé au-dessous de 150 degrés, on n'obtient point de soufre insoluble ; mais si le soufre a été chauffé à 170 degrés ou au-dessus, c'est-à-

dire à la température à laquelle il s'épaissit, change de couleur, de coefficient de dilatation, etc., ce soufre refroidi brusquement fournit une grande quantité de soufre insoluble.

Et cependant, il repasse par les températures comprises entre 150 degrés et la température ordinaire, c'est-à-dire par les conditions propres à changer le soufre insoluble en soufre cristallisable. Mais ce changement, pour s'opérer, exige un certain temps; si le passage est brusque, une grande partie du soufre conserve l'état correspondant à la température de 170 degrés. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIX, page 476.)

A ce point de vue, les expériences nouvelles que je viens d'exposer expliquent donc et précisent les conditions de la formation du soufre insoluble sous l'influence de la chaleur : elles jettent un jour plus complet sur les causes réelles de cette formation.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Nouvelles recherches sur l'oxygène; par M. Schœnbein (1).

1. — *Influence du platine sur l'oxygène combiné.*

Les recherches de J. Davy et surtout les beaux travaux de Dœbereiner ont fait voir l'influence qu'exerce le platine sur l'activité chimique de l'oxygène libre. Il résulte d'expériences que j'ai entreprises dans ces derniers temps, que ce métal agit aussi sur l'oxygène combiné, tantôt pour produire des effets d'oxydation plus intenses ou plus rapides, tantôt pour mettre cet oxygène en liberté. Quelques exemples vont faire comprendre ce mode d'action particulier du platine.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CV, page 258. (Octobre 1858.)

Lorsqu'on ajoute de l'hypermanganate de potasse à de l'ammoniaque étendue de manière à colorer la liqueur en rouge intense, il se passe plusieurs heures avant que la liqueur soit décolorée et qu'il se soit formé du nitrate de potasse.

Qu'on agite un pareil mélange avec du noir de platine, la décoloration sera presque instantanée.

Une dissolution concentrée d'acide chromique bleuit instantanément l'empois ioduré (1). Lorsque la solution acide est étendue de 500 fois son volume d'eau, la coloration ne se produit qu'au bout d'une demi-heure. Elle a lieu instantanément lorsqu'on agite la liqueur avec du noir de platine.

La teinture d'indigo, mêlée à une solution d'acide iodique, ne se décolore que lentement.

La décoloration a lieu immédiatement lorsqu'on agite avec du noir de platine.

Avec l'acide chlorique on observe des phénomènes analogues.

Lorsqu'on distille dans une cornue de l'acide nitrique d'une densité de 1,35 et parfaitement exempt d'acide hyponitrique, l'acide passe sans décomposition, et il est impossible de découvrir la moindre trace de vapeur nitreuse, soit dans le produit distillé, soit dans le résidu. Lorsqu'au même acide on ajoute du noir de platine et qu'on chauffe à l'ébullition, des vapeurs rouges apparaissent aussitôt, et il passe un acide qui, étendu de beaucoup d'eau, bleuit immédiatement l'empois ioduré. Il résulte de ce fait que le noir de platine décompose l'acide nitrique. Il décompose de même, à l'ébullition, la solution d'acide iodique en mettant une petite quantité d'iode en liberté. L'acide hypermanganique libre est instantanément décomposé par le noir de platine. Ces décompositions me paraissent être analogues à celle

(1) Une partie d'iodure de potassium, 10 parties d'amidon, 1000 parties d'eau.

que l'eau oxygénée éprouve sous l'influence du noir de platine. Dans les deux cas, de l'oxygène faiblement combiné est mis en liberté par l'action de contact du métal.

II. — *De l'influence que le fer et les sels ferreux exercent sur l'oxygène combiné.*

Dans quelques-unes des expériences précédentes on peut remplacer le noir de platine par le fer ou par le sulfate ferreux. L'acide chromique étendu de 500 fois son volume d'eau et mélangé à volume égal avec de l'empois ioduré ne bleuit cet empois que lentement : la couleur bleue apparaît immédiatement lorsqu'on agite le mélange avec de la poudre de fer, ou lorsqu'on y ajoute quelques gouttes de sulfate ferreux.

De même une solution étendue d'acide chlorique qui ne décolore que lentement la solution d'indigo, la décolore immédiatement au contact du fer ou du sulfate ferreux.

III — *Sur l'action catalytique réciproque d'une série d'oxydes, de peroxydes et d'acides, et sur les modifications opposées de l'oxygène actif.*

On sait par les belles observations de Thenard que l'eau oxygénée, mise en contact avec les oxydes des métaux précieux, les réduit en perdant elle-même la moitié de son oxygène. Cet illustre chimiste a montré de même que l'eau oxygénée et le peroxyde de plomb se décomposent en oxyde de plomb, eau et oxygène. Plus tard M. Wöhler a montré que le peroxyde de manganèse décompose l'eau oxygénée, et que cette décomposition, pour être complète exige l'intervention d'un équivalent de peroxyde de manganèse pour un équivalent d'eau oxygénée.

Les faits suivants me paraissent rentrer dans cet ordre de phénomènes.

Oxygène ozoné et eau oxygénée. — Lorsqu'on agite de l'eau oxygénée avec de l'oxygène fortement ozoné par le phosphore et soigneusement débarrassé de vapeurs acides,

l'ozone disparaît, l'eau oxygénée se décompose, et il se forme de l'oxygène ordinaire.

Que l'on remplace dans l'expérience précédente l'eau oxygénée par le peroxyde de barium délayé dans beaucoup d'eau et l'on observera des faits analogues. L'ozone disparaît, le peroxyde de barium est réduit à l'état d'hydrate de baryte, et il se forme de l'oxygène ordinaire.

Eau oxygénée et peroxydes ou acides métalliques. — Des phénomènes du même ordre se passent au contact de l'eau oxygénée avec certains acides métalliques et peroxydes. Ajoute-t-on de l'eau oxygénée à de l'acide hypermanganique ou à une solution aqueuse d'hypermanganate de potasse, le mélange se trouble, il se sépare de l'hydrate manganique et il se dégage en même temps de l'oxygène. Qu'on additionne la solution d'hypermanganate d'une petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide nitrique, l'eau oxygénée déterminera dans ce cas la réduction de l'acide hypermanganique à l'état d'oxyde manganeux, de telle sorte que le mélange, d'abord rouge pourpre, devienne bientôt incolore.

On sait que lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à de l'acide chromique, la liqueur se colore en bleu et finit par passer par le vert au jaune rougeâtre, en dégageant de l'oxygène. L'eau oxygénée se décompose et l'acide chromique reste inaltéré dans ces circonstances. Il est réduit et transformé en oxyde de chrome lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique au mélange.

Des phénomènes analogues aux précédents se produisent lorsqu'on met l'eau oxygénée en contact avec les solutions de certains peroxydes dans les acides. J'ai démontré récemment que le peroxyde de manganèse, le peroxyde de plomb, le peroxyde d'argent pouvaient se dissoudre dans certains acides. Lorsqu'on agite du minium avec de l'acide acétique, on obtient une solution incolore chargée de peroxyde de plomb et qui laissse déposer cet oxyde au bout de quelque temps. Le sulfate manganeux ajouté à cette solution en précipite du sulfate de plomb et détermine la formation

d'un acétate de peroxyde de manganèse qui reste en dissolution. D'un autre côté, le peroxyde d'argent se dissout à froid dans de l'acide nitrique pour former une liqueur d'un brun foncé. Lorsqu'à ces solutions de peroxydes dans les acides on ajoute de l'eau oxygénée, celle-ci se décompose, les peroxydes se réduisent et il se dégage de l'oxygène pur.

Les sels ferriques se comportent vis-à-vis de l'eau oxygénée comme l'acide chromique : ils la décomposent sans se réduire eux-mêmes. Chose curieuse, cette réduction s'opère en présence du prussiate rouge de potasse. On sait que ce réactif ne précipite pas les sels de fer au maximum, mais qu'on ajoute au mélange de l'eau oxygénée, à l'instant même il se précipitera du bleu de Prusse et il se dégagera de l'oxygène provenant de la réduction et de l'action catalytique réciproque de l'eau oxygénée et du sesquioxyde de fer.

L'eau oxygénée est sans action sur le sulfate de cuivre en solution ; mais lorsqu'on ajoute au mélange de la potasse, il se dégage de l'oxygène, et il se précipite de l'hydrate cuivreux qui repasse bientôt à l'état d'hydrate cuivrique.

Les faits précédemment exposés montrent que l'eau oxygénée possède la propriété de séparer l'oxygène totalement ou en partie d'un grand nombre d'oxydes, de peroxydes et d'acides métalliques, en même temps qu'elle perd elle-même la moitié de son oxygène.

J'admets que l'oxygène des oxydes qui devient libre dans ces circonstances est de l'oxygène actif, et que la seconde molécule d'oxygène de l'eau oxygénée est-elle même de l'oxygène actif. On sait d'un autre côté que l'oxygène mis en liberté dans les catalyses qui viennent d'être indiquées est de l'oxygène ordinaire. Cette circonstance ne semble-t-elle pas indiquer que celui-ci est formé par la réunion des deux espèces d'oxygène actif, provenant l'un des peroxydes et l'autre de l'eau oxygénée et qui paraissent doués d'un certain antagonisme? Ceci demande une explication.

Au peroxyde de barium se rattachent les peroxydes de strontium et des métaux alcalins. Tous donnent de l'eau

oxygénée lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique et sont incapables de bleuir la teinture de gaïac, etc. A ceux-là on peut opposer un autre groupe de peroxydes qui donnent du chlore lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique et qui bleuissent la teinture de gaïac. Ce sont les peroxydes de manganèse, de plomb, de nickel, de cobalt, de bismuth, d'argent, dont on peut rapprocher les acides manganique, chromique et vanadique. Pourquoi ces oxydes ne donnent-ils pas d'eau oxygénée lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique? C'est que sans doute l'oxygène actif (la seconde molécule d'oxygène des peroxydes) y est contenu sous une autre forme que dans le bioxyde de barium.

J'admets que l'oxygène actif peut exister dans deux états différents, à l'état d'oxygène actif positif et d'oxygène actif négatif. Je représente ces deux espèces d'oxygène par les symboles $\overset{\circ}{\oplus}$ et $\overset{\circ}{\ominus}$ ou simplement $\oplus$ et $\ominus$. On peut les nommer *ozone* et *antozone*. On peut appeler *ozonides* le groupe des peroxydes auquel appartient le peroxyde de manganèse; *antozonides*, le groupe des peroxydes auquel appartient le bioxyde de barium (1). Par leur union l'ozone et l'antozone forment de l'oxygène ordinaire inactif. Voilà pourquoi l'eau oxygénée et le peroxyde de barium, au contact de l'ozone, le détruisent en perdant eux-mêmes leur oxygène actif et en formant de l'oxygène inactif. Voilà pourquoi l'eau oxygénée au contact des solutions des peroxydes dans les acides, décompose ces peroxydes en se décomposant elle-même et en donnant de l'oxygène inactif. Il me semble que c'est là une interprétation toute naturelle des faits qui ont été précédemment exposés.

L'hypothèse qui vient d'être énoncée me semble puiser

(1) Il y a ici une obscurité dans la rédaction. M. Schœnbein admet l'existence 1° d'un oxygène actif négatif $\overset{\circ}{\ominus}$ ozone, contenu dans l'oxygène ozoné, dans le peroxyde de manganèse et dans les autres ozonides; 2° d'un oxygène actif positif $\overset{\circ}{\oplus}$, antozone, contenu dans l'eau oxygénée et dans le bioxyde de barium (antozonides). (A. W.)

une force nouvelle dans les faits que je vais relater maintenant.

Lorsqu'on mélange intimement du peroxyde de barium et du peroxyde d'argent, il ne se dégage pas une trace d'oxygène, mais lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange, il se manifeste immédiatement un vif dégagement de ce gaz. Le peroxyde de barium se réduit en baryte, le peroxyde d'argent en argent métallique.

En général tous les peroxydes et oxydes qui décomposent l'eau oxygénée décomposent aussi le peroxyde de barium. L'action réciproque de ces deux espèces de peroxydes est beaucoup plus énergique en présence d'un acide.

Le peroxyde de barium se comporte exactement comme l'eau oxygénée avec les solutions des peroxydes dans les acides. Il réduit ces peroxydes en se réduisant lui-même pour passer à l'état de sel de baryte en même temps qu'il se dégage de l'oxygène inactif. A la rigueur on peut admettre que dans ces cas il se forme d'abord de l'eau oxygénée par l'action de l'acide sur le bioxyde de barium et que cette eau détermine des réactions identiques à celles qui viennent d'être exposées. Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins vrai que le bioxyde de barium se rapproche de l'eau oxygénée dans son action sur les peroxydes.

Le fait suivant a une certaine importance au point de vue des idées qui ont été énoncées : que l'on arrose avec de l'acide chlorhydrique étendu un mélange intime de 5 parties de peroxyde de barium et de 2 parties de peroxyde de manganèse, on verra le mélange se décomposer rapidement en muriate de baryte, en muriate de protoxyde de manganèse et en oxygène libre et parfaitement exempt de toute trace de chlore.

Cette réaction intéressante peut être expliquée aisément si l'on envisage avec moi le peroxyde de barium comme $BaO + \mathring{\oplus}$, le peroxyde de manganèse comme $MnO + \mathring{\ominus}$, le chlore comme (du peroxyde de murium, acide muriatique oxygéné) $MuO + \mathring{\ominus}$, l'eau oxygénée comme $HO + \mathring{\oplus}$

et l'acide chlorhydrique comme Mu O + HO. Tandis que Ba O et Mn O se combinent à Mu O pour former les muriates de baryte et de manganèse, l'oxygène actif $\overset{\circ}{\oplus}$ de l'un des peroxydes et l'oxygène actif $\overset{\circ}{\ominus}$ de l'autre se combinent et se résolvent en oxygène inactif O, lequel, incapable de s'associer soit à l'eau HO pour former de l'eau oxygénée, soit à Mu O pour former du chlore, se sépare ainsi de ses combinaisons (1).

Voici un dernier fait relatif à cet ordre de phénomènes.

Lorsqu'on laisse tomber dans de l'eau oxygénée une goutte de brome pur, celui-ci se coiffe bientôt d'une bulle qui grossit et finit par se détacher; à cette bulle en succèdent bientôt une seconde, une troisième, etc. Le gaz dégagé est de l'oxygène ordinaire. Lorsqu'on agite de l'eau oxygénée avec du brome, un dégagement tumultueux d'oxygène se manifeste aussitôt. Le brome devient ce que les chimistes appellent l'*acide bromhydrique*. D'après les théories régnantes, on expliquera ce fait en admettant que le brome enlève à l'eau oxygénée son hydrogène et qu'il met son oxygène en liberté. Conformément à mes idées actuelles sur la nature du brome, je dois préférer l'interprétation suivante : l'oxygène dégagé provient à la fois du peroxyde d'hydrogène HO + $\overset{\circ}{\oplus}$ et du peroxyde de bromium (brome) Br O + $\overset{\circ}{\ominus}$.

J'abandonne à l'appréciation impartiale de tous les chimistes non prévenus de décider de quel côté se trouve le plus grand poids de l'analogie (2).

---

(1) Ce paragraphe est traduit littéralement. (A. W.)

(2) Les derniers faits que nous avons exposés d'après M. Schœnbein montrent que le bioxyde de barium se décompose, comme l'eau oxygénée, au contact de quelques oxydes, et que cette décompositon provoque quelquefois celle de l'oxyde lui-même. Ce sont là des exemples nouveaux et intéressants de ces actions chimiques que l'on suppose dues au contact, parce qu'on en ignore la véritable cause. M. Schœnbein a tenté d'en donner l'explication en faisant une hypothèse ingénieuse, mais téméraire, sur la double nature de l'ozone. Pour qu'une telle hypothèse soit justifiée, il faut

Sur les peroxydes des radicaux des acides organiques ; par M. B. C. Brodie (1).

Les recherches de Gerhardt ont montré la grande analogie qui existe entre les acides organiques monobasiques et les protoxydes des métaux. Si le chlorure d'acétyle correspond à un chlorure métallique, l'acide acétique hydraté, et l'acide acétique anhydre correspondent à un hydrate ou à un oxyde anhydre. Le développement de ces idées a fait naître d'autres travaux : la découverte que j'annonce confirme et étend les analogies signalées par Gerhardt.

Aux séries des combinaisons actuellement connues en chimie organique, je puis en ajouter une nouvelle : elle comprend les peroxydes des radicaux oxygénés contenus dans les acides. L'acétyle de l'acide acétique, par exemple, forme un peroxyde correspondant à l'eau oxygénée ou au bioxyde de barium. J'ai réussi à préparer deux de ces combinaisons remarquables, mais la méthode qui me les a données est sans doute susceptible d'une application générale, et nous voilà en possession d'une classe de combinaisons entièrement nouvelles et dont l'étude ne peut manquer d'être fructueuse et féconde.

On prépare ces peroxydes par l'action de certains acides organiques anhydres ou des chlorures correspondants sur le bioxyde de barium. Il est d'abord nécessaire d'obtenir ce

---

au moins qu'elle s'applique à tous les faits. Or il y en a, et ils sont des plus importants, qu'elle laisse sans explication.

Lorsque l'eau oxygénée se décompose sous l'influence du noir de platine ou du peroxyde de manganèse il se dégage de l'oxygène inactif. Cela nous semble en contradiction avec la théorie de M. Schœnbein. En effet, si le second atome d'oxygène de l'eau oxygénée était, comme ce savant le pense, de l'oxygène actif positif, il devrait se dégager comme tel : car ni le platine, ni le peroxyde, qui reste inaltéré, ne peuvent lui fournir l'oxygène actif négatif avec lequel il a besoin de se combiner, selon l'auteur, pour former de l'oxygène ordinaire.

Quant à l'hypothèse émise sur la nature du chlore, hypothèse renouvelée de Berthollet, ne serait-il pas urgent, pour lui rendre quelque crédit, de l'appuyer sur autre chose que des arguments tirés de l'analogie, et l'interprétation d'une expérience qui n'a rien de décisif ? (A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVIII, p. 79 (nouvelle série, tome XXXII); octobre 1858.

dernier à l'état de pureté parfaite. On y réussit en précipitant par l'eau de baryte la solution de bioxyde de barium dans l'acide chlorhydrique, et en séchant dans le vide le précipité qui s'est formé. Le produit ainsi obtenu est parfaitement pur, sauf une trace de carbonate; par son aspect il rappelle la magnésie.

Pour obtenir le peroxyde de benzoyle, on délaye dans l'eau des quantités équivalentes de chlorure de benzoyle et de bioxyde de barium. Une double décomposition s'accomplit, et il se forme une substance qui après une cristallisation a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	69,23	C^{14}....	69,42
Hydrogène....	4,10	H^{10}...	4,13
Oxygène......	26,67	O^{4}....	26,45
	100,00		

La formule

$$C^{14}H^{10}O^{4}\ (1)$$

exprime la composition du peroxyde de benzoyle. Cette substance renferme un atome d'oxygène de plus que l'acide benzoïque anhydre $C^{14}H^{10}O^{3} = (C^{7}H^{5}O)^{2}O$, ou si l'on veut représenter son équivalent par la formule

$$C^{7}H^{5}O^{2},$$

un équivalent d'hydrogène de moins que l'acide benzoïque hydraté $C^{7}H^{6}O^{2}$. Ces relations sont les mêmes que celles qui existent entre l'eau $H^{2}O$ et l'eau oxygénée $H^{2}O^{2}$ ou HO.

Le peroxyde de benzoyle se sépare de sa solution éthérée en gros cristaux brillants. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il se décompose avec une faible explosion et avec dégagement d'acide carbonique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de

(1) $C^{14}H^{10}O^{4} = (C^{7}H^{5}O)^{2}O^{2}$. $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

la potasse caustique, il se décompose en oxygène et en acide benzoïque.

Pour préparer le peroxyde d'acétyle, on mêle des quantités équivalentes d'acide acétique anhydre et de peroxyde de barium délayé dans l'éther anhydre. Ce mélange, qui donne lieu à un dégagement de chaleur, doit se faire graduellement. La solution éthérée séparée par le filtre de l'acétate de baryte est distillée au bain-marie, et le résidu est lavé à l'eau à plusieurs reprises. On obtient ainsi un liquide visqueux qui constitue le peroxyde d'acétyle. Ce corps est doué d'une saveur très-âcre, la plus petite goutte déposée sur la langue y développe le goût du piment. Délayé dans l'eau, il décolore instantanément le sulfate d'indigo; il suroxyde l'oxyde manganeux et transforme le prussiate de potasse jaune en prussiate rouge. Traité par l'eau de baryte, il forme du bioxyde de barium et de l'acétate de baryte. Une seule goutte de peroxyde d'acétyle chauffée sur un verre de montre le brise avec une violente explosion.

Pour analyser cette combinaison, on l'a décomposée par l'eau de baryte, on a dosé l'acétate de baryte à l'état de sulfate et le bioxyde de barium en dégageant la seconde molécule d'oxygène. L'expérience a conduit à la formule

$$C^4 H^6 O^4.$$

Je poursuis dans ce moment l'étude non encore terminée de ces corps. J'ai observé que lorsqu'on chauffe le peroxyde de benzoyle avec précaution, il perd 1 équivalent d'acide carbonique, et qu'il se forme un corps isomérique avec le benzoate de phényle, et se présentant sous la forme d'une résine jaune soluble dans l'éther et dans les alcalis.

Il est probable qu'il existe des hydrates de peroxydes organiques (correspondants à l'hydrate de bioxyde de barium), et qui seraient intermédiaires entre ces peroxydes et le peroxyde d'hydrogène. Je n'ai pas encore réussi à

obtenir ces combinaisons, et je ferai remarquer, en terminant, que le glycol de M. Wurtz ($C^2 H^4 O^2$) est isomérique avec l'hydrate de peroxyde d'éthyle qui reste encore à découvrir.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les constantes capillaires du mercure; par M. Quincke (1).

La théorie des phénomènes capillaires, sous les diverses formes où l'ont exposée Young, Laplace, Gauss et Poisson, conduit, comme on sait, aux deux lois générales suivantes :

1°. La forme de la surface libre du liquide est déterminée par la formule

$$z = h \pm a^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

où z représente l'ordonnée d'un point de la surface comptée à partir d'un plan horizontal déterminé, R et R' les rayons de courbure principaux de la surface au point que l'on considère, h l'ordonnée commune de tous les points où les deux rayons de courbure sont infinis, et a^2 une constante qui ne dépend que de la nature du liquide.

2°. L'angle de raccordement θ de la surface liquide et de la paroi solide est le même en tous les points où ce raccordement a lieu et ne dépend que de la nature du liquide et de la nature des parois.

Les nombreuses expériences entreprises en vue de vérifier ces deux lois en ont généralement confirmé l'exactitude, lorsqu'elles ont été fondées sur des principes exacts

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CV, page 1. (Novembre 1858.)

et exécutées avec les précautions convenables. Toutefois la comparaison de ces diverses expériences conduit à une difficulté assez grave. Les diverses valeurs de la constante a que l'on peut déduire des observations des physiciens qui ont étudié les phénomènes capillaires du mercure ne s'accordent pas entre elles ; il en est de même des diverses valeurs de l'angle de raccordement du mercure et du verre qui ont été mesurées directement ou calculées avec l'aide de la théorie au moyen de données indirectes. On en jugera par le tableau suivant, où M. Quincke a réuni les valeurs qui ont été attribuées à ces deux quantités par divers auteurs.

Constante a.	Angle de raccordem. θ.	
»	40°. 0′. 0″	Young (1).
2mm,55	42.12 0	Laplace (2).
»	45. 0.0	Gay-Lussac (3).
2mm,55	45.30.0	Poisson (4).
»	56 0.0	Bohnenberger (5).
»	35.58.0	Bravais (6).
2mm,62 à 2mm,68	»	Hagen (7).
2mm,66	»	Bède (8).
2mm,59	37.52.0	Danger (9).
2mm,62 à 2mm,65	41.36 30	Ed. Desains (10).

(1) *Lectures in natural philosophy*, tome II.

(2) *Mécanique céleste*, tome IV.

(3) Cité par Poisson, *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, page 220.

(4) *Nouvelle théorie de l'action capillaire.*

(5) Cité par Bravais et Martins dans les *Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles*, tome XIV, page 45 et suivantes.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 392 et suiv.

(7) Mémoires sur la surface des liquides insérés dans la collection des *Mémoires de l'Académie de Berlin* pour 1845 et 1846.

(8) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique* (savants étrangers), tome XXV.

(9) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 501.

(10) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LI, page 390. C'est M. Ed. Desains qui a calculé les expériences de M. Danger pour en déduire les valeurs de a et de θ.

La divergence de tous ces résultats a engagé M. Quincke à tenter de nouveau une détermination des constantes a et θ, et la conclusion remarquable à laquelle l'ont conduit ses recherches est de nature à expliquer le désaccord des observateurs qui l'ont précédé.

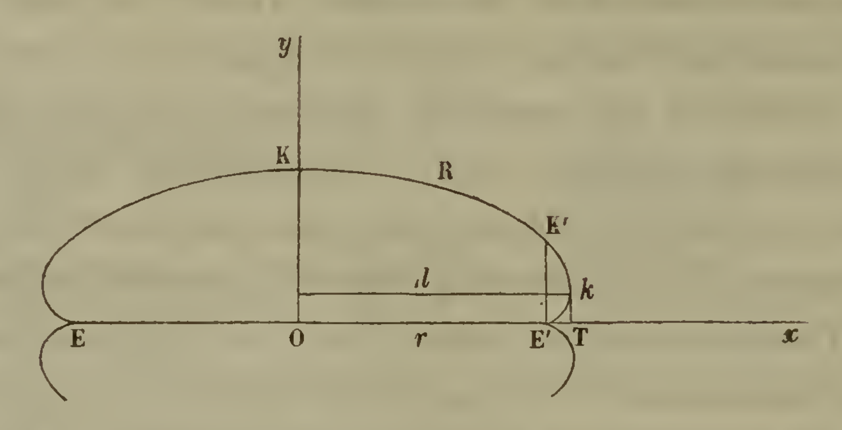
M. Quincke s'est d'abord occupé de la mesure de l'angle de raccordement θ et s'est servi à cet effet de diverses méthodes. La première a consisté à déterminer par des mesures micrométriques la forme de la section méridienne d'une goutte de mercure posée sur un plan de verre, dans la région de cette courbe voisine du point où se fait le raccordement, à la représenter par une formule empirique de la forme

$$y = Ax + Bx^2,$$

l'origine des coordonnées étant supposée au point de raccordement, et à calculer à l'aide de cette formule l'angle du premier élément de la courbe avec l'axe des x, qui est précisément l'angle cherché θ. Après avoir vainement essayé d'obtenir des mesures exactes, soit par des procédés photographiques, soit à l'aide d'une sorte de mégascope, il a mesuré directement les abscisses et les ordonnées d'un certain nombre de points de la courbe, à l'aide d'un appareil micrométrique particulier. Cet appareil était une sorte de cathétomètre de petites dimensions, supporté par deux rails horizontaux en fonte sur lesquels il glissait à frottement très-doux. Une échelle divisée, invariablement fixée au banc dont les deux rails faisaient partie, permettait d'apprécier le déplacement horizontal de l'instrument, et comme la lecture de cette échelle se faisait avec un microscope, muni d'un micromètre oculaire, que le cathétomètre portait avec lui, la précision des mesures atteignait $\frac{1}{500}$ de millimètre. La lunette horizontale des cathétomètres ordinaires était remplacée par un microscope à axe horizontal, grossissant environ soixante fois, et donnant la vision distincte des objets situés à quelques centi-

mètres de l'objectif. Le déplacement vertical de ce microscope s'appréciait sur une échelle divisée à l'aide d'un troisième microscope avec une précision de $\frac{1}{1000}$ de millimètre. Le microscope principal portait au foyer de l'oculaire une plaque de verre sur laquelle étaient tracés deux systèmes rectangulaires de traits parallèles et équidistants. On amenait l'un des systèmes à être parfaitement horizontal, ce qu'il était facile de reconnaître en examinant si dans le déplacement horizontal du cathétomètre un des traits horizontaux du micromètre paraissait toujours coïncider avec un point déterminé. Ensuite, à l'aide des deux déplacements dont le cathétomètre était susceptible, on faisait coïncider le point de croisement d'un trait horizontal et d'un trait vertical déterminé avec l'image du point de raccordement E′, *fig.* 1. L'image de la courbe E′*k*K′ se dessinait sur le


(Fig. 1.)



réseau à mailles carrées du micromètre, et les coordonnées de ses divers points étaient données immédiatement. La distance de deux traits consécutifs d'un même système était de $\frac{1}{10}$ de millimètre, et le grossissement de l'oculaire permettait d'apprécier le dixième de cette distance (1). Le plan de

(1) Les deux échelles divisées et leurs microscopes n'étaient d'aucun usage dans ces expériences et n'étaient effectivement destinées qu'à des mesures d'un genre différent qui seraient décrites plus loin. Néanmoins il nous paraît convenable de donner ici quelques détails propres à justifier ce que nous avons dit de l'extrême précision des lectures effectuées à l'aide des micromètres auxiliaires. Cette précision tenait à la disposition des micro-

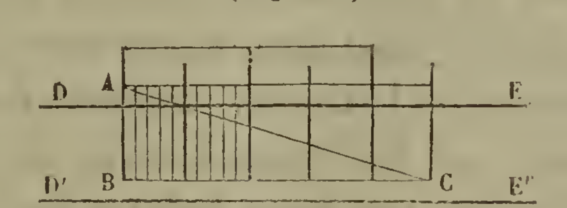
verre et la goutte de mercure étaient placés dans un petit appareil où l'on pouvait faire le vide, et la visée avait lieu à travers une plaque de verre à faces rigoureusement parallèles, travaillée par M. OErtling, qui n'introduisait aucune erreur de réfraction. La goutte était illuminée par derrière au moyen d'une lampe d'Argand et protégée contre l'action calorifique de cette lame par l'interposition d'une feuille épaisse de mica. L'horizontalité du plan de verre qui supportait la goutte était vérifiée à l'aide d'un artifice ingénieux qui peut servir dans toutes les circonstances analogues. Trois petits pendules a, b, c étaient suspendus à l'entour de l'appareil contenant le plan de verre, et il est évident que la surface supérieure de ce plan était parfaitement horizontale du moment que l'image du fil de l'un des pendules paraissait exactement parallèle aux fils des deux autres; on jugeait de ce parallélisme avec une petite lunette, en se mettant dans une position telle, que l'image et le fil dont on voulait apprécier le parallélisme fussent très-voisins l'un de l'autre.

La propreté du plan de verre et la pureté du mercure

---

mètres placés au foyer des oculaires. Chacun de ces micromètres était une

(Fig. 2.)



plaque de verre, *fig.* 2, portant des divisions verticales, traversées par une ligne horizontale CB et par une ligne oblique AC. La longueur AB était exactement celle de l'image d'une division de l'échelle à observer grossie par le microscope, et il est clair, d'après la figure, que les divers segments des divisions verticales interceptées entre l'horizontale CB et l'oblique AB étaient respectivement $\frac{24}{25}$, $\frac{23}{25}$,..., de AB. Il suit de là qu'on appréciait directement le 25e d'une division de l'échelle et par estimation le dixième de ce 25e. Il suffisait donc d'une échelle divisée en quarts de millimètre pour que le degré de précision indiqué dans le texte fût possible.

sont deux conditions de succès des expériences auxquelles on ne saurait donner trop d'attention. M. Quincke maintenait pendant quelque temps le plan de verre dans l'acide sulfurique chaud, l'en retirait avec une pince de platine bien propre, le lavait à l'eau distillée, puis le laissait séjourner pendant une demi-heure dans l'eau distillée et *filtrée*, et enfin le chauffait, afin de le dessécher, dans une capsule de porcelaine sur la lampe à alcool. Dans cette dernière opération, il avait soin que l'évaporation de la dernière goutte d'eau eût lieu en un point éloigné de la région de la plaque où devait reposer la goutte de mercure ; en effet l'évaporation de la dernière goutte d'eau laissait toujours à la surface du verre quelques impuretés qu'on pouvait reconnaître par la manière inégale dont s'opérait la condensation de l'haleine en ce point. Dès que cette préparation était terminée, on introduisait la plaque dans l'appareil où devait se faire le vide, on la rendait horizontale, on y déposait une goutte de mercure à l'aide d'un entonnoir en verre nettoyé avec les mêmes soins que la plaque de verre et on procédait immédiatement aux expériences. Le mercure avait d'abord été traité par l'acide sulfurique concentré, ensuite transformé en oxyde rouge par l'action successive de l'acide nitrique et de la chaleur, et finalement revivifié par une chaleur plus forte. Sa densité était alors exactement 13,596. Avant chaque expérience, on le filtrait plusieurs fois dans un entonnoir de papier, et de temps à autre on le traitait par l'acide chlorhydrique pur pour enlever les traces d'oxyde qui auraient pu s'y former.

Le tableau suivant contient les résultats d'une première série d'expériences exécutées sur quatre gouttes à peu près égales, déposées simultanément en divers points du même plan de verre. Ces expériences ont été faites dans de l'air raréfié à 3 millimètres de pression et à la température de 18 à 19°,50.

POIDS des gouttes.	VALEURS DE θ.					
	Immédiatement après le dépôt des gouttes.		8 heures 30 min. après le dépôt des gouttes.		21 heures après le dépôt des gouttes.	
	Côté gauch.	Côté droit	Côté gauch.	Côté droit	Côté gauch.	Côté droit
gr 0,0345 ...	47°.57′	37°.17′	48°.26′	42°.22′	47°.52′	44°.30′
0,0386	44.33	43.50	45.52	41.27	47.31	47.51
0,0355	44.45	42.59	48. 1	44.41	47.21	43.13
0,0346	44.54	44.16	44.43	44.28	47.17	44.23

Une première remarque se présente à l'inspection de ce tableau. Dans toutes les observations, à l'exception d'une seule, l'angle θ a été plus grand au côté droit qu'au côté gauche de la goutte, et cette circonstance permet de soupçonner un défaut dans l'ajustement du micromètre. Si pour en tenir compte on prend la moyenne des nombres relatifs aux deux côtés de chaque goutte, on obtient les nombres suivants :

	VALEUR DE θ AUX TROIS ÉPOQUES CI-DESSUS INDIQUÉES.		
	I.	II.	III.
Première goutte...........	41°.37′	45°.24′	46°.11′
Deuxième goutte.........	44.11	43.40	47.41
Troisième goutte.........	43.52	46.21	45.17
Quatrième goutte.........	44.35	44.36	45.48

Les valeurs de θ, ainsi corrigées, ne sont guère plus concordantes que les précédentes, et ce qui est surtout digne de remarque, pour une même goutte on voit θ changer avec le temps et généralement être plus grand à la fin qu'au

commencement de l'expérience. Les différences des valeurs de θ paraissent d'ailleurs supérieures aux erreurs probables d'observation.

Un grand nombre d'autres expériences exécutées soit dans le vide, soit dans l'air, et avec des gouttes de plus grandes dimensions, n'ont pas donné des résultats plus concordants. Ainsi une goutte de $3^{mm},77$ de diamètre, observée dans le vide sous la pression de $4^{mm},8$ et à une température de $15^{\circ},7$ à $16^{\circ},9$, a donné les nombres suivants :

	CÔTÉ GAUCHE	CÔTÉ DROIT.	MOYENNE.
Au commencement de l'expérience.	39°.48′	40°.59′	40°.24′
Au bout de quatorze heures......	46.17	43.24	44.50
Au bout de trente-six heures.....	41.47	41.33	41.40

L'expérience ne paraît donc pas vérifier l'invariabilité de l'angle θ. Toutefois, avant d'admettre cette conclusion inattendue, M. Quincke a fait usage d'un autre procédé qui lui a été suggéré par M. Neumann et qui donne à la fois la valeur des deux constantes a et θ. Soient pris dans la *fig.* 1, page 230, pour axes des coordonnées la verticale Oz qui passe par le point le plus élevé K de la section méridienne EKE′ et l'horizontale EE′ sur laquelle repose cette section méridienne. Soient K, K′ et k les ordonnées OK, E′K′ et kT des points K, K′ et k, r et l les abscisses OE′ et OT des points K′ et k, μ le rayon de courbure au point K, δ la valeur de $\frac{dz}{dx}$ au point K′ et λ une quantité comprise entre r et l; M. Neumann a déduit de la théorie les formules

$$(1)\qquad a = \frac{K - k}{\sqrt{1 + \frac{a^2}{\mu^2} + \int_k^K \frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}dz}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} - \frac{a}{\mu}}},$$

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} &\int_k^K \frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}\,dz}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{a}{3\lambda}\left\{\left[2-\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right. \\ &\left. - \left[2-\left(\frac{K-k}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right\} + \frac{1}{2}\delta^2 - \frac{3}{8}\delta^4 \\ &+ 2\,\frac{K-K'}{\mu} + \left(\frac{K-K'}{a}\right)^2, \end{aligned} \right.$$

$$(3)\quad \delta^2 = \frac{\left[2-\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2}{\left[1-\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^2},$$

$$(4)\quad 1+\cos\theta = \left(\frac{K}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2 - \frac{a^2}{\mu^2} - \int_0^K \frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}\,dz}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}},$$

$$(5)\quad \left\{ \begin{aligned} &\int_0^K \frac{\frac{1}{x}\frac{dz}{dx}\,dz}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}} = \frac{a}{3\lambda}\left\{\left[2-\left(\frac{K-K'}{a}+\frac{a}{\mu}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}\right. \\ &\left. - \left[2-\left(\frac{K-k}{a}+\frac{a}{\mu}\right)\right]^{\frac{3}{2}}\right\} + 2\,\frac{K-K'}{\mu} + \frac{(K-K')^2}{a^2} \\ &+ \frac{1}{2}\delta^2 - \frac{3}{8}\delta^4. \end{aligned} \right.$$

Les formules (1) et (4) sont rigoureuses ; les formules (2), (3) et (5) supposent qu'on a négligé le carré de $\frac{a}{\mu}$ et les puissances de $\frac{dz}{dx}$ supérieures à la quatrième : μ est d'ailleurs donné par la formule de Poisson

$$\mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}}\sqrt{\frac{a}{l+a(\sqrt{2}-1)}}\,e^{\frac{l+a(\sqrt{2}-1)}{a}\sqrt{2}},$$

où l'on peut mettre pour a la valeur approchée $K - k$. On peut d'ailleurs prendre pour λ la moyenne de r et de l si le diamètre de la goutte est suffisamment grand. Tout se réduit alors à mesurer les hauteurs K, K′, k et les demi-diamètres l et r.

Ces mesures ont été prises à l'aide des deux mouvements du cathétomètre décrit plus haut. Le microscope principal a été réduit à un grossissement de 16 diamètres. Comme, à cause de la très-faible courbure de la surface supérieure des gouttes de grande dimension, il était difficile de viser exactement à leur sommet, on a approché de ce sommet une fine pointe d'acier, et on a fait marcher la vis de rappel du cathétomètre jusqu'à ce que le fil horizontal du microscope se trouvât entre la pointe et son image.

Les observations ont mis en évidence un fait remarquable qui malheureusement rend impossible toute mesure précise. C'est le changement continu de forme des gouttes. Ce changement, rès-rapide pendant les premières minutes qui suivent le dépôt de la goutte, se ralentit bientôt, mais ne cesse pas au bout de plusieurs heures ni même de plusieurs jours. Il consiste dans un décroissement de K et de k, accompagné d'un accroissement de K′, et par conséquent les observations successives donnent pour la constante a des valeurs décroissantes. Lorsque ce changement s'est produit d'une manière notable, la moindre oscillation de l'appareil produit un changement inverse, et amène un accroissement temporaire de la valeur de a, qui lui-même ne tarde pas à être suivi d'un nouveau décroissement continu. En d'autres termes, l'équilibre capillaire paraît être extrêmement lent à s'établir, et même en tout lieu où ne peut régner un repos

absolu, par conséquent en tout laboratoire établi dans une maison habitée ou au sein d'une ville, l'équilibre ne s'établit jamais. S'établirait-il mieux dans un lieu absolument tranquille? C'est ce qu'il est permis de conjecturer, mais non de prévoir avec certitude. L'amplitude des variations dont il s'agit est loin d'ailleurs d'être insignifiante. Ainsi une goutte du poids de 13gr,014 observée dans l'air sec à l'instant où on l'a déposée et cinq minutes après, a donné les deux systèmes de valeurs suivantes :

	K	k	$K-k$	K'	$K-K'$	a	θ
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	° '
1re observation.	3,689	0,810	2,879	1,798	1,891	2,941	57.43
2e observation. .	3,622	0,874	2,748	1,798	1,824	2,816	51.37

Ces changements ont aussi bien lieu dans le vide que dans l'air à la pression ordinaire. Pour bien les observer, M. Quincke a disposé son appareil de manière qu'il lui fût possible de placer les gouttes de mercure sur le verre après que le vide était fait. Il a obtenu de la sorte le système suivant de valeurs de a pour une même goutte observée à l'instant du dépôt, puis successivement au bout de cinq minutes, de dix minutes et de trois heures :

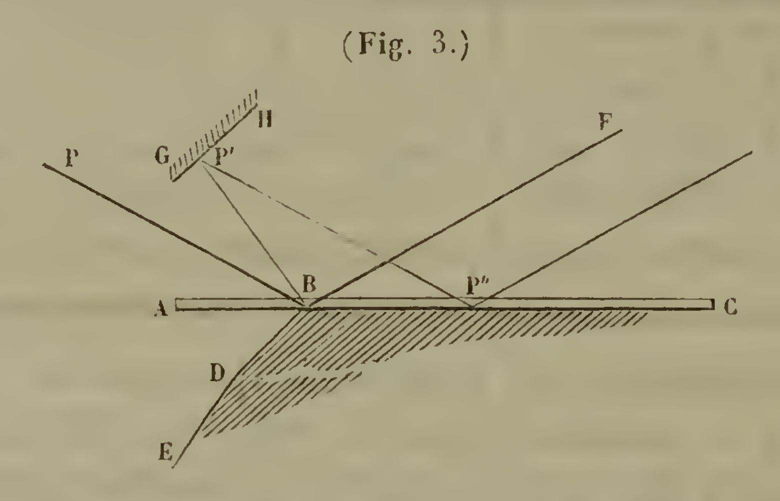
$$2^{mm},797, \quad 2^{mm},777, \quad 2^{mm},688, \quad 2^{mm},661.$$

Quelques expériences faites dans un air entièrement débarrassé d'oxygène par la combustion de quelques fragments de charbon n'ont pas donné de résultats plus constants. Des gouttes de dimensions plus grandes, pareilles à celles qu'avaient employées les observateurs précédents, pesant par exemple de 400 à 1500 grammes, ont donné pour a des valeurs très-peu concordantes. Enfin, pour éviter absolument toute chance d'oxydation, M. Quincke a fait quelques observations sur des gouttes plongées dans l'eau ou dans

l'acide chlorhydrique pur, mais il n'a pas vu le changement continu de forme des gouttes disparaître ou même s'atténuer par suite de cette précaution.

La méthode précédente étant surtout propre à déterminer a et ne donnant pas la valeur de l'angle θ avec beaucoup de précision, ainsi qu'on peut s'en assurer par la discussion des formules citées plus haut, M. Quincke a cherché un moyen direct de mesurer θ qui lui permît de constater avec certitude la variabilité de cet angle, et il a trouvé ce moyen dans la disposition suivante. Soit AC, *fig.* 3, une plaque

(Fig. 3.)



de verre horizontale posée sur la surface supérieure d'une goutte de mercure, qui est elle-même placée sur un plan de verre ou dans un verre de montre. Soit B le point de raccordement de la surface libre du mercure avec la plaque AC et BD le premier élément de cette surface. Si l'on fait arriver en B un faisceau de rayons parallèles à PB, l'œil placé en F, assez loin de la goutte, recevra les rayons réfléchis suivant la direction BF par la surface horizontale BC. Mais il y aura en même temps des rayons réfléchis par l'élément BD suivant la direction BP'. Si on les reçoit sur un miroir GH parallèle à BD, on pourra les faire réfléchir suivant la direction P'P'' parallèle à PB, de telle façon que tombant sur la surface horizontale BC ils se réfléchissent parallèlement à BF et parviennent à l'œil comme les rayons BF. L'œil verra ainsi deux images de la source lumineuse P, et les distinguera aisément l'une de l'autre à cause de la

faiblesse relative de l'image produite par des rayons réfléchis trois fois en B, en P′ et en P″. Si l'on incline le miroir GH de manière à le rendre parallèle à un autre élément DE de la surface libre du mercure, cette deuxième image persistera, mais elle disparaîtra pour peu qu'on incline le miroir GH en sens inverse. Il est donc facile d'apprécier avec exactitude l'instant où le miroir GH est parallèle à l'élément BD, et pour connaître l'angle θ il ne reste qu'à mesurer l'angle du miroir avec l'horizontale. Cette mesure, dans les expériences de M. Quincke, s'effectuait à l'aide d'un goniomètre à limbe vertical sur lequel le miroir était placé; on pouvait d'abord rendre la surface du miroir parfaitement horizontale, et il suffisait ensuite de déterminer l'angle dont on devait le faire tourner pour l'amener au parallélisme avec l'élément BD. La précision des mesures ainsi obtenues est évaluée par M. Quincke à environ 5 minutes.

Ces mesures ont mis en évidence de la manière la plus certaine la variabilité continue de l'angle θ, et démontré ainsi de nouveau que dans les conditions habituelles une goutte de mercure posée sur un plan de verre n'arrive jamais à un équilibre complet et stable. Voici par exemple les résultats d'une expérience dans laquelle la pression de l'air autour de la goutte a varié de 1 à 7 centimètres, l'appareil ne tenant pas le vide très-exactement.

Époque de l'observation.	Valeurs de θ.	Température.
h '	° '	°
0. 0	31. 4,5	20,98
1. 0	32.43,0	»
3.45	34.39,5	»
9. 0	35. 6,5	»
13. 0	38.44,0	»
23.45	41. 8,0	»
29.45	41.42,5	22,52
33.45	42. 3,0	»
46.15	42.46,0	»
On donne une secousse à l'appareil.		
46.45	38.41,0	24,48
47.45	41.34,0	»
49. 0	42.21,0	»
53.45	39. 1,0	»
61.45	39.42,0	»
71.45	40.00,0	»

En substituant une plaque de gypse à la plaque de verre, M. Quincke a obtenu les résultats suivants, sous la pression de 12 millimètres.

Époque de l'observation.	Valeurs de θ.	Température.
h	° '	°
0	48.26	26,4
9	39.31	»
19	40. 8	»
20	39.59	25,9

Ces nombres d'ailleurs ne sont pas les limites extrêmes des écarts observés. Il est arrivé à M. Quincke d'obtenir une fois le nombre 57° 59′, et une autre fois, avec une goutte de 2mm,5 de diamètre, le nombre 27° 23′.

Il résulte de l'ensemble de ces faits que, dans les conditions habituelles des expériences, une goutte de mercure posée sur un plan de verre *n'est jamais en équilibre*, et

comme la théorie des phénomènes capillaires ne s'applique qu'au cas de l'équilibre, il n'est pas étonnant qu'une vérification rigoureuse de la théorie soit impossible, et que les divers observateurs aient obtenu des valeurs différentes pour les constantes a et θ. Si l'observation des dépressions capillaires du mercure dans des tubes communicants de diamètres inégaux a paru donner des résultats plus constants, cela tient probablement à l'action du frottement qui, dans ces circonstances, est assez forte pour établir un équilibre apparent. Il est à croire que si les expériences avaient été plus nombreuses, elles auraient donné pour les constantes des valeurs différentes.

Note sur une nouvelle manière de considérer l'action qu'exerce un aimant sur un courant électrique; par M. Plücker (1).

Nous avons inséré, dans le cahier d'octobre 1858 de ces *Annales*, une analyse des remarquables expériences de M. Plücker sur la lumière électrique. On se rappellera sans doute l'étrange action que les forces magnétiques exercent sur la lumière diffuse qui environne l'électrode négative des tubes de Geissler. M. Plücker avait caractérisé cette action en disant que la lumière électrique qui environne le pôle négatif se comporte comme un corps magnétique, et le fait lui avait paru inexplicable. Un nouveau point de vue, qui s'est présenté à son esprit depuis l'époque de ses premières publications, vient de lui permettre d'en donner une explication aussi simple que satisfaisante.

L'action d'un aimant sur un élément de courant est, comme on sait, une force normale au plan qui contiendrait l'élément de courant et la résultante des actions que l'aimant exercerait sur une molécule de fluide magnétique libre située au milieu de l'élément de courant, et proportionnelle

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 622. (Septembre 1858.)

au sinus de l'angle compris entre la direction de l'élément du courant et la direction de la résultante dont il s'agit, de façon que lorsque l'angle est nul la force est nulle. Comme d'ailleurs ce qu'on appelle *courbes magnétiques* n'est autre chose que le système des courbes tangentes en chacun de leurs points à la résultante des actions de l'aimant sur une molécule magnétique située en ce point, on peut dire que l'action d'un aimant sur un élément de courant est perpendiculaire à la fois à l'élément de courant et à la courbe magnétique passant par le milieu de l'élément, et qu'elle est nulle toutes les fois que l'élément de courant est tangent à la courbe magnétique. Cela posé, qu'on considère un conducteur *absolument flexible* traversé par un courant et soumis à l'action d'un aimant, il ne pourra être en équilibre sous l'influence de forces normales à ses divers éléments qu'autant que toutes ces forces seront nulles, ce qui exige, d'après la remarque précédente, qu'il prenne la forme d'une courbe magnétique. Ainsi se trouve démontré le nouveau principe électro-magnétique suivant :

Si un conducteur absolument flexible, traversé par un courant, est soumis à l'action d'un système quelconque de forces magnétiques, il est nécessaire et suffisant, pour l'équilibre, que le conducteur prenne la forme d'une courbe magnétique.

Si cette condition ne peut être remplie, il ne peut y avoir équilibre ; et si les divers éléments du conducteur ne sont pas réunis ensemble par la cohésion ou quelque autre force, le conducteur devra se briser sous l'influence des forces magnétiques. Il n'y a rien à changer à ce qui précède si, au lieu d'un conducteur absolument flexible traversé par un courant, on considère un courant qui n'est pas lié à un conducteur, mais qui se fraye à lui-même sa route dans un espace contenant une matière pondérable dépourvue de cohésion. Un tel courant suit un chemin qui varie plus ou moins d'un instant à l'autre, mais sous l'influence d'un

aimant il prend nécessairement la direction d'une courbe magnétique. Si cette condition ne peut être remplie, le courant ne peut continuer d'exister, et l'électricité doit se dissiper sans former à proprement parler un courant (1).

L'application de ce principe aux expériences décrites dans les premières publications de M. Plücker est évidente. On doit d'ailleurs distinguer dans cette application trois cas principaux.

Premièrement, la décharge électrique se fait entre deux points fixes. Tel est le cas de l'arc voltaïque ordinaire dans l'air ou dans le vide. Sous l'influence d'un aimant, l'arc voltaïque doit prendre la forme d'une courbe magnétique *si ses deux extrémités se trouvent sur une même courbe magnétique*. Si cette condition n'est pas satisfaite, l'arc voltaïque ne peut subsister, et il éprouve les transformations singulières qui ont été décrites par divers physiciens. M. Plücker se propose de revenir sur ce sujet.

En deuxième lieu, l'une des extrémités de la décharge électrique peut être fixe et l'autre simplement assujettie à la condition de se trouver toujours sur une surface donnée. Tel est le cas de la décharge lumineuse qui environne l'électrode négative dans les tubes de Geissler, et qui se termine d'un côté à cette électrode, de l'autre à la surface interne du verre. Sous l'influence d'un aimant, cette décharge doit prendre la forme d'une surface magnétique passant par l'électrode et se terminant aux parois internes

---

(1) Il peut assurément sembler extraordinaire qu'un conducteur voltaïque et un fil magnétique absolument flexibles prennent sous l'influence d'un aimant exactement la même forme. Mais, ainsi que le fait remarquer M. Plücker, c'est pour des raisons très-différentes que la même forme convient à la fois à un conducteur voltaïque et à un fil magnétique. Le conducteur voltaïque prend la forme d'une courbe magnétique parce que l'action exercée sur tous ses éléments devient ainsi nulle, et le fil magnétique parce que l'action exercée sur ses éléments devenant ainsi tangente à ces éléments eux-mêmes ne peut plus modifier sa figure.

du verre. Ainsi s'expliquent les propriétés que M. Plücker a découvertes dans cette décharge.

Troisièmement enfin, les extrémités de la décharge ne sont assujetties qu'à se trouver sur deux surfaces ou deux portions de surface données. Tel est le cas observé par M. Plücker dans le renflement ellipsoïdal du milieu d'un tube de Geissler. Cet ellipsoïde étant placé sur les armatures d'un puissant électro-aimant de manière que son axe fût perpendiculaire à la ligne des pôles, il s'est formé dans son intérieur, à distance des deux électrodes, une voûte lumineuse présentant la forme d'une surface magnétique terminée de toutes parts à la paroi interne du verre.

Dans le cas où le courant électrique serait assujetti à se trouver tout entier sur une surface donnée, il n'est pas toujours possible qu'il prenne la forme d'une courbe magnétique ; cette condition n'est d'ailleurs pas nécessaire, et l'équilibre a lieu si l'action exercée sur chaque élément de courant est normale à la surface donnée et tend à appliquer l'élément sur cette surface. De là la règle suivante :

Si un conducteur absolument flexible, traversé par un courant et assujetti à demeurer sur une surface donnée, est soumis à l'action d'un aimant, il est nécessaire et suffisant pour l'équilibre que la résultante des actions électromagnétiques soit en chaque point du conducteur normale à la surface donnée, et dirigée du dehors de cette surface vers le dedans.

Comme d'ailleurs la résultante des actions électro-magnétiques en un point donné est normale à la courbe magnétique qui passe par ce point, la condition précédente ne peut être satisfaite que si, en chaque point du conduteur, la surface donnée est tangente à la courbe magnétique qui passe par ce point. Le lieu géométrique des points où cette nouvelle condition a lieu est précisément la figure que doit prendre le conducteur, et l'on ne voit enfin qu'il ne peut y avoir équilibre qu'autant que les extrémités fixes du con-

ducteur se trouvent sur ce lieu géométrique. S'il n'en est pas ainsi, l'équilibre ne peut avoir lieu; et si le conducteur est dépourvu de cohésion, le courant ne peut persister sous l'influence de l'aimant.

Le deuxième principe explique sans difficulté les phénomènes observés par M. Plücker, dans lesquels, par suite de l'action magnétique, la décharge allait s'appliquer tout entière sur les parois internes des tubes de verre.

Note sur un Dictionnaire biographique littéraire pour servir à l'histoire des sciences exactes, publié par M. Poggendorff.

M. Poggendorff a commencé la publication d'un Dictionnaire contenant des indications biographiques succinctes, et des renseignements bibliographiques sur tous les hommes qui se sont occupés de sciences exactes. Sous ce nom, M. Poggendorff comprend les sciences mathématiques et toutes les sciences d'observation qui ne se rapportent pas à l'étude de la nature vivante. La minéralogie et la géologie y sont donc contenues; la zoologie, la botanique, l'anatomie, la médecine, etc., en sont exclues. Le principal mérite d'un tel ouvrage étant dans son exactitude, et cette exactitude dépendant d'une foule de renseignements minutieux qu'il est presque impossible à un seul homme de réunir par lui-même, M. Poggendorff fait un appel à tous les savants pour obtenir d'eux soit les rectifications qu'ils pourraient lui signaler dans les livraisons déjà parues de son ouvrage, soit les renseignements qu'ils pourraient lui fournir pour le continuer, et *tout spécialement les renseignements biographiques et bibliographiques qui les concernent eux-mêmes*. Nous ne croyons pouvoir, pour notre part, mieux contribuer au succès de l'œuvre de M. Poggendorff qu'en reproduisant ici la note en français que le savant physicien a jointe à sa première livraison.

« Il est naturel que tous ceux qui s'adonnent à l'étude des

sciences exactes, aient maintes fois éprouvé le besoin de s'instruire des circonstances particulières de la vie de ceux dont les travaux font l'objet de leurs études. Mais, dans la plupart des cas, ils se trouvent arrêtés dans leurs recherches par les lacunes que renferment les ouvrages historiques et autres qu'ils peuvent consulter. Il est reconnu que, même les ouvrages les plus volumineux, tels que les encyclopédies biographiques, ne renferment ordinairement des notices que sur la vie de ceux qui se sont fait un nom par leurs découvertes ou de laborieux travaux dans les sciences, ou sur celle de ceux qui se sont illustrés sous d'autres rapports. Mais on cherchera en vain des renseignements sur ces hommes modestes, travaillant dans une sphère plus humble, qui ont cultivé les sciences exactes et les ont enrichies du fruit de leurs veilles. Il faut donc, pour connaître les particularités relatives à ces personnes, remonter très-loin aux sources littéraires et historiques, travail pénible et difficile, faute de guide, attendu la longueur des recherches qui sont même parfois infructueuses.

» On accueillera donc avec plaisir un ouvrage destiné particulièrement à faciliter et abréger le travail pour obtenir les notices biographiques et scientifiques sur les hommes qui se sont consacrés aux sciences exactes. L'auteur a publié, il y a quelques années, comme précurseur du présent ouvrage, un tableau chronologique sous le titre : *Lebenslinien zur Geschichte der exacten Wissenschaften seit Wiederherstellung derselben* (Berlin, 1853), description graphique qui diffère quant à l'idée primitive et fondamentale, et se borne à un choix des hommes les plus éminents des trois ou quatre derniers siècles; tandis que dans l'ouvrage que nous offrons aujourd'hui, intitulé *Handworterbuch,* on a admis le principe de mentionner sans distinction tous ceux qui se sont occupés des sciences en question et sur lesquels on est parvenu à obtenir des notices biographiques exactes, condition qui donnera à l'ouvrage un cachet d'au-

thenticité biographique, sans toutefois le laisser dégénérer en simple catalogue de noms et de publications. Pour ne pas pousser à l'infini l'étendue d'un semblable travail, auquel un seul homme ne saurait suffire, l'auteur n'a pas eu l'intention de donner des biographies proprement dites ou des rapports complets sur les travaux scientifiques ; ce qu'il a voulu donner aux amis des sciences, c'est un ouvrage de peu d'étendue tel qu'il n'en existe pas encore, et qui devra être dans la possession de tout savant pour pouvoir y puiser des renseignements positifs sur la vie et les travaux des hommes qui se sont voués, comme lui, aux mêmes études. Ce livre indiquera en outre les sources dans lesquelles se trouvent des informations plus amples.

» Occupé constamment, depuis près de dix ans, à recueillir tout ce qu'il a pu trouver de relatif au but qu'il se proposait, il lui a été d'un grand avantage de pouvoir puiser avec abondance dans les trésors littéraires et historiques de la bibliothèque royale de Berlin, et d'être secondé par des amis qui se sont empressés de lui faire parvenir des notices inédites sur un assez grand nombre de contemporains. Ainsi l'auteur a réussi à rassembler des matériaux assez suffisants pour que son ouvrage ne soit inférieur à aucun autre du même genre. Notre publication étant en état de représenter une collection volumineuse de sources biographiques, nous espérons qu'elle contribuera à répandre le goût des études historiques dans le cercle des sciences exactes.

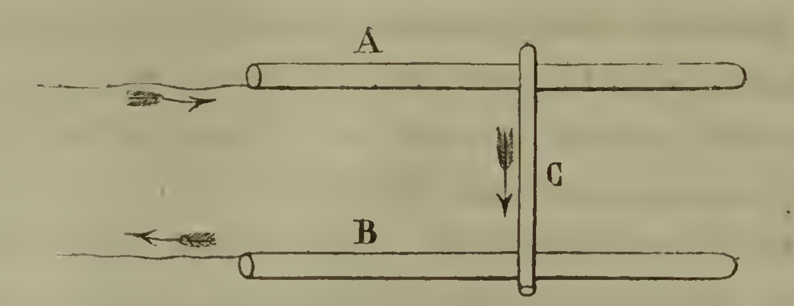
» En plus des changements qui devront nécessairement se produire pendant le temps de l'impression, notre ouvrage pourrait être encore enrichi si le monde savant voulait nous prêter son concours. Nous adressons donc à *tous* les mathématiciens, physiciens, astronomes, chimistes, minéralogistes, géologues, etc., qui jusqu'à présent n'ont pas reçu d'invitation spéciale, la prière de nous transmettre au plus tôt des notices authentiques sur leurs personnes. Les *éditeurs* de journaux de mathématiques ou de toute autre

science exacte, ainsi que les *présidents* des sociétés et des académies scientifiques coopéreraient à la perfection de notre ouvrage en répandant ardemment cette invitation afin de lui donner toute la publicité possible. En outre, nous recevrons avec reconnaissance des notices sur des personnes décédées, ainsi que des renseignements sur les sources où ces notices pourraient être puisées. On se fera un devoir d'utiliser ces matériaux, en les faisant entrer ou dans le texte même ou dans un supplément.

» On trouvera sur l'enveloppe de la première livraison de notre ouvrage une formule pour de telles communications imprimée aussi séparément pour être remplie; l'éditeur en offre des exemplaires à ceux qui en désireraient, et qu'on peut se procurer par l'entremise de la poste ou des libraires. On est prié d'adresser *franco* toutes les lettres, ou directement à l'auteur M. Poggendorff, professeur à l'université de Berlin (Charlottenstrasse, n° 62), ou à M. J.-A. Barth, libraire-éditeur à Leipzig. »

Note sur une rotation de tubes et de sphères métalliques produite par l'électricité; par M. Gore (1).

Un tube de métal C étant posé sur deux pièces métalliques horizontales A et B, si l'on fait passer à travers le système un courant très-intense et qu'on communique au tube C la plus légère impulsion, on le voit continuer son



mouvement dans le sens de l'impulsion primitive jusqu'à

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XV, page 519, juin 1858.

l'extrémité des pièces horizontales, pourvu que les pièces métalliques soient partout bien polies et bien nettes. Si par suite d'une irrégularité ou de quelque saleté des surfaces métalliques le frottement n'est pas partout bien uniforme, le tube exécute une série d'oscillations plus ou moins étendues pendant toute la durée du courant.

Ce curieux phénomène a été observé, par hasard, pour la première fois dans l'établissement d'argenture électrique de M. Fearn à Birmingham. M. Gore a varié l'expérience de bien des manières, et entre autres comme il suit. On fait communiquer avec les pôles d'une pile à grande surface deux cercles métalliques concentriques, et sur ces deux cercles on pose une sphère métallique creuse. Il suffit de donner à cette sphère une très-légère impulsion pour qu'elle prenne un mouvement de rotation continu qui persiste aussi longtemps que le courant. Le sens de ce mouvement est indépendant de la direction du courant, et est toujours le même que celui de l'impulsion primitive.

Ces expériences ont une ressemblance apparente avec la célèbre expérience d'Ampère sur la répulsion réciproque des éléments successifs d'un même courant. Mais l'indifférence du sens du mouvement montre qu'elles ne peuvent s'expliquer par cette répulsion. M. Gore pense que l'échauffement des pièces métalliques produit par le courant est la cause des phénomènes, mais il ne développe pas cette explication, et la description de ses expériences n'est pas suffisamment détaillée pour permettre de se former une opinion.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE

Propre à vérifier les lois qui régissent la réfraction du rayon extraordinaire dans le spath d'Islande (1) ;

Par M. BILLET,
Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.

Il n'a été donné jusqu'ici qu'à quelques physiciens de vérifier la loi qui règle la marche du rayon extraordinaire dans le spath d'Islande. Cela tient sans doute à ce que les méthodes imaginées pour cette vérification n'ont pas toute la simplicité désirable. En effet, tandis que celle de Malus exige des spaths épais et conduit à des déterminations qui ne manquent pas d'une certaine complication, celle de Fresnel, tout en s'accommodant de lames minces, en veut un assortiment et réclame une connaissance exacte de l'orientation de chacune. Il serait cependant bien utile que tout physicien pût constater par lui-même l'exactitude de la belle conception d'Huyghens et la réalité du rôle qu'elle assigne à un certain ellipsoïde de révolution.

Le jour où M. Bernard fit connaître son intéressant réfractomètre, il me sembla que cet appareil pourrait conduire à une vérification nouvelle des lois de la double réfraction, plus rapide et non moins variée que celles connues jusqu'à présent, et je me mis à calculer les formules sur lesquelles s'exercerait la comparaison entre la théorie et l'expérience. Si je suis en mesure de donner le résultat de cette confrontation, je le dois à l'obligeant concours qu'a bien voulu me prêter M. Bernard en se chargeant d'effectuer les mesures qui m'étaient nécessaires.

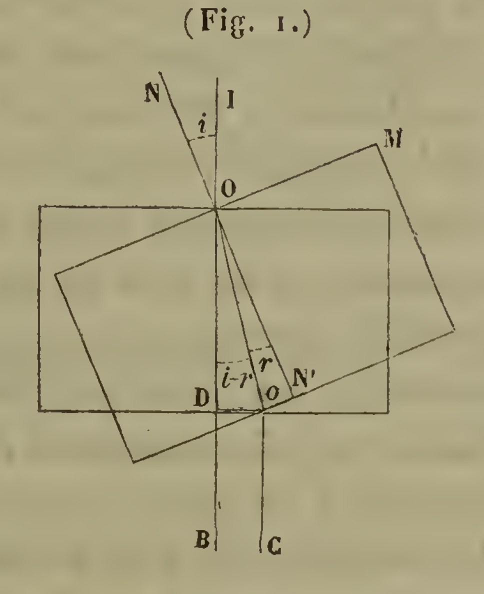
---

(1) Ce travail est la reproduction, avec quelques changements de rédaction qui n'ont rien d'essentiel, d'un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Paris en juillet 1855.

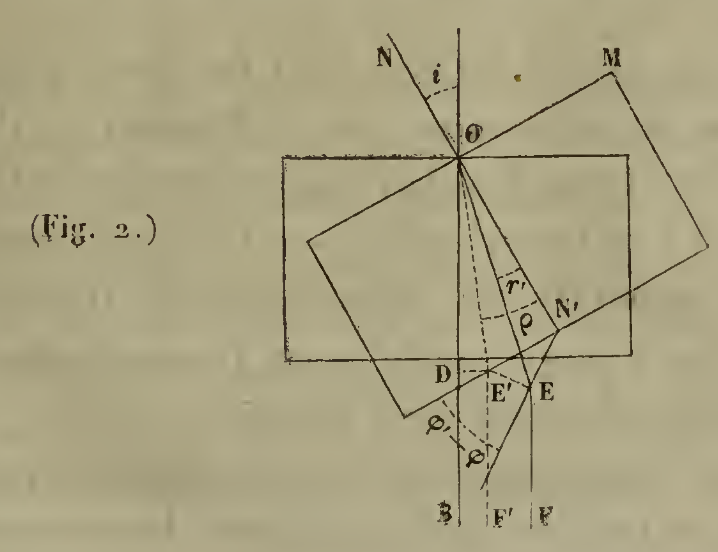
Le transport produit sur un rayon par une lame parallèle peut s'apprécier soit par rapport au rayon incident, soit par rapport à un plan mené par ce rayon normalement au plan d'incidence. Tant qu'il s'agit d'un rayon ordinaire ou d'un rayon extraordinaire soumis à la première loi de Descartes, ces deux transports sont identiques et ont pour expression commune, *fig.* 1,

$$\overline{o\mathrm{D}} = \overline{\mathrm{O}o} \sin(i - r) = \frac{\overline{\mathrm{ON}'}}{\cos r} \sin(i - r) = e \sin i - e \cos i \operatorname{tang} r,$$

(Fig. 1.)



en appelant e l'épaisseur ON′ du milieu. Mais dès qu'il s'agit d'un rayon jeté hors du plan d'incidence, comme cela arrive en général avec un extraordinaire, ces deux transports diffèrent. Le premier serait la plus courte distance des droites EF, OB, *fig.* 2, et l'autre, plus petit, la distance



(Fig. 2.)

du rayon transmis EF au plan précité qui passe par OB et est normal au plan OMN'.

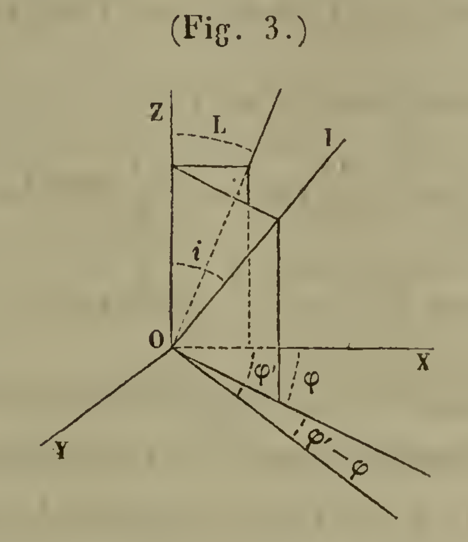
Or, ce dernier transport, qu'on peut définir encore celui qu'éprouverait l'image d'une ligne lumineuse parallèle à l'axe de basculement de la lame, est plus facile à déterminer que l'autre. En effet, les mesures de ces transports s'effectueront à l'aide d'une vis micrométrique munie d'un repère qu'on amènera tour à tour en coïncidence avec les deux positions obtenues, l'une avant et l'autre après le transport. Si ce repère est un point, celui de croisement de deux fils fins par exemple, il faudra aligner l'axe de la vis dans le plan OEFB, et l'on obtiendra le transport du rayon. Mais si, mettant l'axe de la vis dans le plan d'incidence, normalement au rayon OB, on arme son écrou mobile non plus d'un point de croisement, mais d'un fil fin normal au plan d'incidence, il est visible que quand, par son mouvement, ce fil *repère* rencontrera les deux positions du rayon, il aura, de l'une à l'autre, marché seulement de la quantité qui les sépare parallèlement à ce plan d'incidence, et qu'ainsi ce sera le second transport qui sera mesuré. On aura le même résultat que si le rayon extraordinaire OE était remplacé par un rayon fictif OE' qui en fût la projection sur le plan d'incidence, de sorte que la formule précédente s'applique à tous les cas si on y introduit, au besoin, à la place de l'angle r, l'angle $E'ON' = \rho$, projection du véritable angle de réfraction r'.

Soit $\varphi' - \varphi$ l'angle dièdre E'ON'E que fait avec le plan d'incidence le plan de réfraction extraordinaire; ρ, r' et $\varphi' - \varphi$ font partie d'un triangle sphérique, rectangle en OE', lequel donne $\tang \rho = \tang r' \cos(\varphi' - \varphi)$: il en résulte pour l'expression générale de cette sorte de transport $\overline{E'D} = e \sin i - e \cos i \tang r' \cos(\varphi' - \varphi)$. Il reste à obtenir r' et φ' en fonction des données de la question.

Ce qu'on obtient immédiatement dans la théorie analytique de la double réfraction uniaxe, ce sont les coordon-

nées x''', y''', z''' du point où le rayon extraordinaire, qui passe déjà par le point d'incidence, perce un certain ellipsoïde de révolution. L'axe de cette surface fondamentale, qui a pour centre le point d'incidence O, *fig.* 3, est dirigé

(Fig. 3.)



suivant l'axe optique du cristal, et a pour longueur une fraction b égale à la réciproque $\frac{1}{n_o}$ de l'indice du rayon ordinaire. Une autre fraction a égale à la réciproque $\frac{1}{n_e}$ d'un autre indice, dit indice extraordinaire, exprime la longueur constante du rayon vecteur équatorial. On prend pour axe des z la normale à la surface de démarcation, et pour celui des x l'intersection de cette surface avec sa section principale. L'axe optique situé dès lors dans le plan ZOX est caractérisé par l'angle L qu'il fait avec OZ, le plan d'incidence l'est par l'angle azimutal φ qui le sépare du plan ZOX, et l'angle d'incidence i se compte comme L avec l'axe OZ.

Notre configuration type est celle où l'axe traverse les deux quadrants opposés ZOX, $\overline{\text{Z}}\text{O}\overline{\text{X}}$, et où le rayon incident est situé dans l'angle trièdre OXYZ. Pour atteindre tous les cas nous ferons croître L depuis — 90 jusqu'à + 90 degrés, φ depuis 0 jusqu'à 180 degrés, et l'incidence i entre les limites — 90 et + 90 degrés.

Le calcul conduit aux valeurs suivantes :

$$z''' = -ab\sqrt{-A + (a^2 A \sin^2\varphi - \cos^2\varphi)\sin^2 i}\ (^*),$$
$$y''' = -a^2 \sin i \sin\varphi,$$
$$x''' = \frac{\sin i \cos\varphi}{A} + \frac{Bab}{A}\sqrt{-A + (a^2 A \sin^2\varphi - \cos^2\varphi)\sin^2 i},$$

dans lesquelles on a pour A et B

$$A = -\frac{1}{a^2}\cos^2 L - \frac{1}{b^2}\sin^2 L,$$

$$B = \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}\right)\sin L \cos L.$$

Les vrais paramètres du rayon extraordinaire sont l'angle dièdre φ' et l'angle plan r', respectivement analogues aux paramètres i, φ du rayon incident ou à ceux r, φ du rayon ordinaire : elles se rattachent aux coordonnées précédentes par les relations qui suivent :

$$(1)\qquad \tan r' = \frac{\sqrt{x'''^2 + y'''^2}}{-z'''},$$

$$(2)\qquad \cos\varphi' = \frac{-x'''}{\sqrt{x'''^2 + y'''^2}},$$

$$(3)\qquad \sin\varphi' = \frac{-y'''}{\sqrt{x'''^2 + y'''^2}},$$

$$(4)\qquad \cot\varphi' = \frac{x'''}{y'''},$$

$$(5)\qquad \tan r' \sin\varphi' = \frac{y'''}{z'''},$$

$$(6)\qquad \tan r' \cos\varphi' = \frac{x'''}{z'''},$$

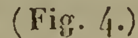
$$(7)\qquad \tan r' \cos(\varphi' - \varphi) = \frac{x''' \cos\varphi + y''' \sin\varphi}{z'''}.$$

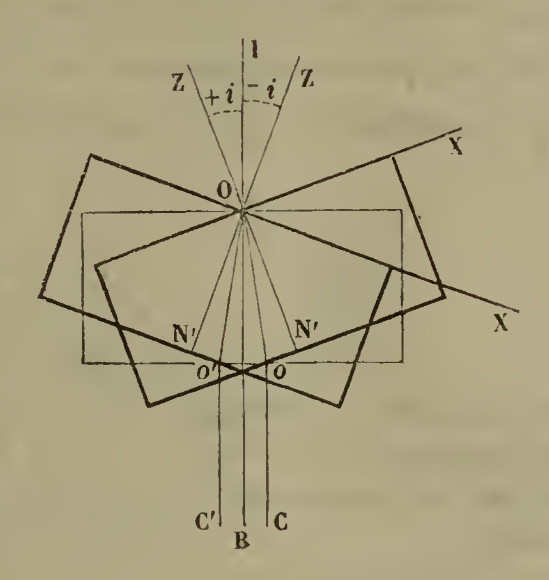
(*) Pour l'établissement de ces formules, *voir* le premier volume de mon *Traité d'Optique physique*, chap. VI, art. 2, p. 283. (Mallet-Bachelier, libraire-éditeur, 1858.)

On obtient donc φ' par l'équation (4), plus simple que (2) et (3) qui ont des radicaux. Quant à r', on se contente de l'équation mêlée (6) qui donne r' après φ'.

z''' est constamment négatif, y''' cesse de l'être quand i devient négatif. Quant à x''', formé de deux termes opposés par leur signe, il peut être négatif même alors que sin i est positif. Quand φ' est moindre que 90 degrés, si x''' est négatif, r' est positif; mais si x''' est positif, alors r' est négatif, et il faut donner le signe — au radical de l'expression (1). Avec $\varphi' > 90$ degrés, ce sont au contraire les valeurs positives de x''' qui rendent r' positif. Quand on est dans la section principale, le radical disparaît, l'expression (1) devient tang $r' = -\frac{x'''}{z'''}$, et le signe de x''' fixe spontanément celui de r'.

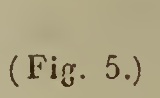
Ici comme d'habitude on doit diriger les expériences de manière à obtenir soit l'élimination du zéro, soit la destruction complète ou partielle de certaines incorrections inévitables, soit même une simplification des formules qu'il faudra vérifier. S'agit-il d'un rayon ordinaire, on inclinera tour à tour la lame à droite et à gauche du rayon, *fig.* 4, de


(Fig. 4.)



manière à mesurer le transport total CC' dû à ce passage de $+i$ à $-i$. On opère ainsi sur une quantité double et l'on

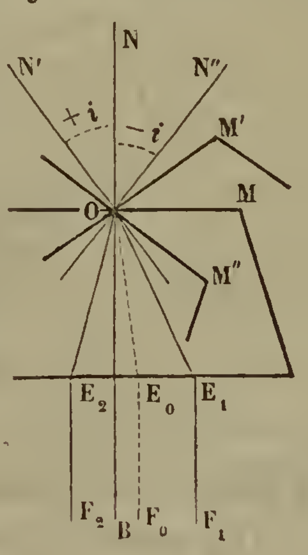
élude le zéro. Quand la lame est faiblement prismatique, les diverses positions du rayon transmis, soit celle OB qui répondant à l'incidence normale donne le zéro, soit celles oC, o'C' qui ont subi le transport, sont jetées vers la base du prisme d'une certaine quantité : si, tant que l'incidence est faible, cette quantité est sensiblement la même pour ces trois rayons et n'altère pas leur distance, il cesse d'en être ainsi quand i devient grand. En pareil cas, tournez la lame de 180 degrés de manière à rendre antérieure la face qui était postérieure, les altérations se feront dans l'autre sens, et les positions vraies qu'eût données une lame rigoureusement parallèle seront au milieu de ces positions faussées en sens inverse. Il y a donc intérêt à répéter ainsi les deux lectures sur la lame *retournée* et à déduire le transport, de quatre opérations ou quatre lectures. Les deux premières donnent la somme $t_1 + t_2 = t$ des deux transports de droite et de gauche, les deux dernières donnent la somme analogue t' des transports t'_1, t'_2 dus à la lame retournée, et c'est le quart de la somme $t + t'$ qu'il faut comparer à l'expression



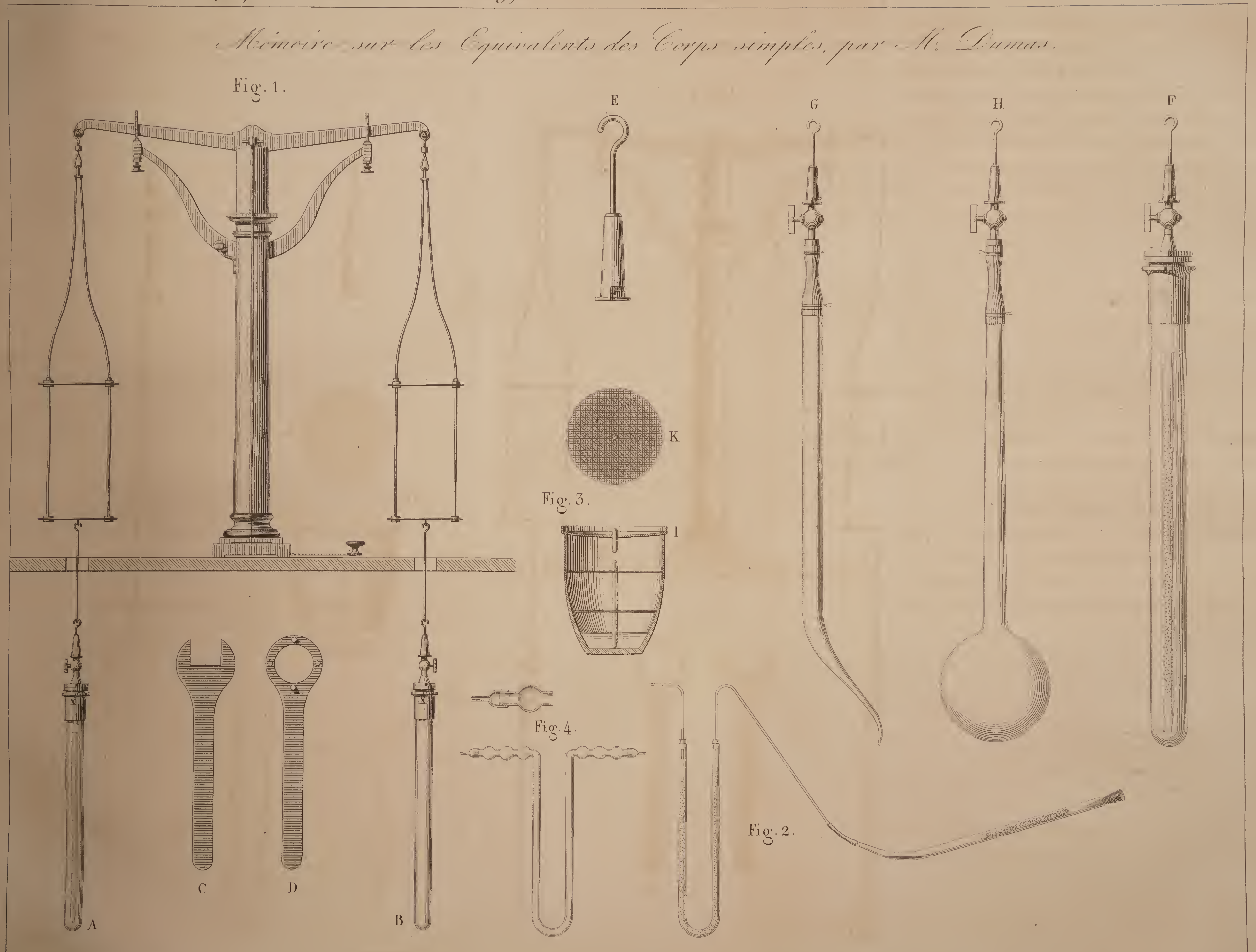
$$e \sin i - e \cos i \tang r.$$

S'agit-il d'un rayon extraordinaire et du rayon OE', *fig.* 2, qu'il fournit dans le plan d'incidence, une première différence avec ce qui précède consiste en ce que le zéro ne sera plus sur le prolongement du rayon incident OB, *fig.* 5.

(Fig. 5.)



ON', ON'', normales du cristal dans les positions $+ i$ et $- i$. On n'a dessiné que les sommets M', M'' du cristal.



Dessiné et Gravé par Dulos.

mais sur la projection E_0F_0 de la position que le rayon extraordinaire prend, hors du plan, sous l'incidence normale. Une deuxième différence est que, par rapport à cette ligne E_0F_0, les transports de droite et de gauche cessent d'être égaux. Quant au retournement, si la manière dont il combat un défaut de parallélisme devient très-compliquée, il est visible qu'on doit cependant l'employer, ne fût-ce qu'à titre de répétition des premières lectures. On continuera donc d'avoir quatre lectures qui donneront par différence les deux courses T, T', qui sont chacune la somme de deux transports distincts, à savoir, T_1, T_2 pour la lame directe et T'_1, T'_2 pour la lame retournée; mais au lieu du quart de la somme $T + T'$, on se bornera à en prendre la moitié, et ce sera la quantité $\frac{T + T'}{2}$ qu'il s'agira de comparer à la théorie.

On verra sans peine que, inclinée à droite et à gauche sur un rayon immobile, la lame produit sur lui les mêmes réfractions et les mêmes transports que ceux qu'on obtiendrait sur une lame immobile, *fig.* 3, avec les deux rayons incidents $+i$ et $-i$. Dans ce dernier cas, les x'''_1, y'''_1, z'''_1 dus à l'incidence $+i$ et les x'''_2, y'''_2, z'''_2 dus à l'incidence $-i$ se rapportent à un système unique d'axes coordonnés, mais les transports s'opèrent dans des directions différentes. Dans le cas des expériences qui nous occupent, on a pour chacune des deux positions de la lame un système spécial d'axes, mais les transports sont alignés sur une même droite, et voilà pourquoi l'on réussit à en mesurer la somme T ou T'. Nous en concluons que les deux transports partiels T_1 et T_2 ou encore T'_1 et T'_2 s'obtiendront, l'un avec les formules de la page 254, et l'autre avec ces mêmes formules modifiées par le changement de $+i$ en $-i$.

Quand, dans l'expression du transport

$$T_1 = e \sin i - e \cos i \tang r' \cos(\varphi' - \varphi)$$

ou bien

$$T_1 = e \sin i - e \cos i \frac{x'''_1 \cos\varphi + y'''_1 \sin\varphi}{z'''_1},$$

on change le signe de i, on obtient

$$T_2 = -e \sin i - e \cos i \frac{x'''_2 \cos\varphi + y'''_2 \sin\varphi}{z'''_2}.$$

Or on a

$$z'''_2 = z'''_1, \quad y'''_2 = -y'''_1.$$

Si, désignant par m et n les deux termes de x'''_1, on pose

$$x'''_1 = m + n,$$

on aura

$$x'''_2 = -m + n;$$

il en résulte les deux valeurs

$$T_1 = e \sin i - e \cos i \frac{m \cos\varphi + n \cos\varphi + y'''_1 \sin\varphi}{z'''_1},$$

$$T_2 = -e \sin i - e \cos i \frac{-m \cos\varphi + n \cos\varphi - y'''_1 \sin\varphi}{z'''_1}.$$

Comme ce second transport, compté à gauche de l'origine, est négatif, pour obtenir la course totale T ou T', il faudra faire la différence des deux expressions théoriques des transports. Ainsi l'expression théorique qui devra égaler $\frac{T + T'}{2}$ est

$$T_1 - T_2 = 2e \sin i - 2e \cos i \frac{m \cos\varphi + y'''_1 \sin\varphi}{z'''_1}$$

$$= 2e \sin i - 2e \cos i \sin i \frac{\cos^2\varphi - a^2 A \sin^2\varphi}{ab A \sqrt{-A + (a^2 A \sin^2\varphi - \cos^2\varphi)\sin^2 i}}.$$

La somme de T_1, T_2 est bien plus simple que leur différence, car elle se réduit au double du terme unique qui disparaissait dans la différence, et l'on a

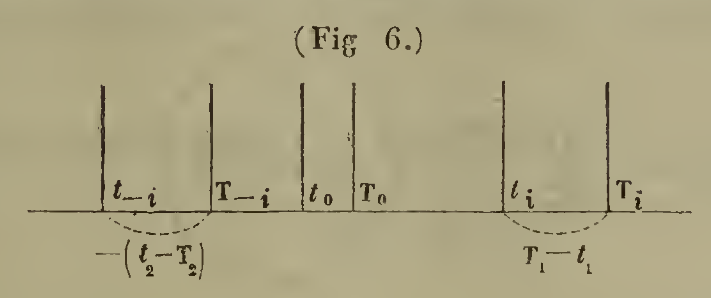
$$T_1 + T_2 = \frac{-2en \cos i \cos\varphi}{z'''_1} = 2e \frac{B}{A} \cos i \cos\varphi.$$

Mais l'expérience peut-elle atteindre cette combinaison si avantageuse $T_1 + T_2$? Nous allons voir que oui.

Dans chaque expérience on a à la fois les transports des

rayons ordinaire et extraordinaire. On peut donc, s'appuyant sur le rayon ordinaire comme repère, déterminer seulement le transport différentiel du rayon extraordinaire. Supposons la disposition des images conforme à la *fig*. 6, de

(Fig 6.)

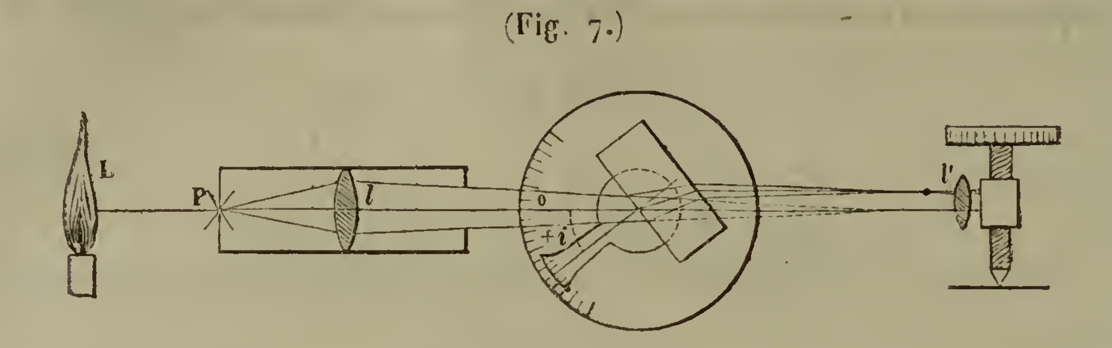


manière à avoir, en allant de droite à gauche et en désignant par T_i, t_i, T_0, t_0, T_{-i}, t_{-i} les images, soit extraordinaires T, soit ordinaires t, qui répondent aux incidences $+i$, zéro et $-i$; de manière à avoir, dis-je, d'abord T_i, puis t_i, puis T_0, t_0, et enfin T_{-i}, t_{-i}; la distance $T_i\, t_i$ vaudra $T_1 - t_1$, la distance $T_{-i}\, t_{-i}$ sera égale à $-(t_2 - T_2)$, puisque t_2 et T_2 sont des expressions négatives; mais $-(t_2 - T_2) = T_2 - t_2$; la somme des deux transports différentiels est donc $T_1 - t_1 + T_2 - t_2$ ou bien $T_1 + T_2$, puisque t_1 et t_2 sont égaux et de signe contraire. On verra sans peine que, quelle que soit la configuration, on a dans $T_1 + T_2$ la somme analytique des transports différentiels.

On peut donc diriger de trois manières différentes les rapprochements entre la théorie et l'expérience; 1° on peut vérifier les valeurs individuelles T_1, T_2 formées chacune de cinq termes; 2° on peut considérer les différences $T_1 - T_2$ qui expriment la course de la vis quand elle passe du transport sous l'incidence $+i$ au transport fourni par $-i$, et alors on n'a plus à vérifier que des expressions trinômes; enfin 3° l'on peut s'en prendre à la somme analytique $T_1 + T_2$ qui exprime également, soit l'excès du transport donné par $+i$ sur celui que donne $-i$, soit la différence $T_1 - t + T_2 - t$ des deux transports différentiels, et alors on n'a plus qu'un monôme. J'ai calculé seulement les expressions trinômes.

Les figures précédentes ne supposent qu'un rayon. Dans la pratique, on emploie un cône convergent. On a d'abord comme mire, *fig.* 7, le point de croisement P de deux fils

(Fig. 7.)



très-fins, fortement éclairés par la lumière qu'on désire employer : c'était dans les expériences de M. Bernard celle d'une lampe L. Vient ensuite, à une distance des fils supérieure à son foyer principal, une lentille l qui rend le faisceau convergent. Un diaphragme, placé au bout du tube qui porte et les fils et la lentille, réduit les dimensions du cône. Ce cône est reçu par la lame, installée verticalement sur la partie centrale d'une alidade qui court le long d'un limbe horizontal divisé. Les sommets des cônes sont éloignés par la lame, mais ils le sont sur le rayon central du cône, de sorte que leur transport n'en est pas modifié et reste égal à celui que subirait le rayon central s'il était seul ; les autres rayons servent seulement à donner de l'éclat et à rendre possible l'observation à la loupe. Cette loupe l' est celle de Fresnel ; elle est portée par l'écrou de la vis et possède à son foyer antérieur le fil fin vertical qu'on amène tour à tour en coïncidence avec les images. L'épaisseur de la lame est donnée par un sphéromètre. Il y a des avantages évidents à ce que ce sphéromètre improvisé soit formé avec la vis du micromètre lui-même. Cette vis donnait le 800ième de millimètre.

Les expériences ont porté sur une lame naturelle de spath d'Islande, dont les faces avaient été polies et avaient reçu dans le polissage un très-léger défaut de parallélisme que le sphéromètre accusait nettement. L'œil s'aidait d'une

tourmaline verdâtre pour distinguer les images. M. Bernard estime que dans ces conditions la lumière blanche a dû se comporter comme une lumière simple dont l'indice serait celui des rayons jaunes, représentés par la raie D, qui en occupe le milieu. Nous poserons donc, d'après Rudberg :

$$n_o = \frac{1}{b} = 1,65850,$$

$$n_e = \frac{1}{a} = 1,48635.$$

L'angle L, égal au complément de l'angle fait par l'axe avec la face, sera

$$44^\circ\, 36'\, 30'',$$

ce qui donne

$$-\mathrm{A} = \frac{1}{a^2}\cos^2\mathrm{L} + \frac{1}{b^2}\sin^2\mathrm{L} = 2,4762,$$

$$-\mathrm{B} = \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2}\right)\cos\mathrm{L}\sin\mathrm{L} = 0,27067,$$

$$-\mathrm{A}ab = 1,0045,$$

$$\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}} = 0,10931.$$

Il y a eu trois séries d'expériences : dans l'une, le plan d'incidence se confondait avec la section principale, qui était par conséquent parallèle à l'axe de la vis ; dans la deuxième, la section principale était verticale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe de la vis ; enfin, dans la troisième, la section principale était intermédiaire et à 45 degrés du plan vertical. On a opéré dans chaque série sous les incidences

$$i = 0, \quad i = \pm 20^\circ, \quad i = \pm 30^\circ, \quad i = \pm 40^\circ.$$

Les formules de la première série, données par $\varphi = 0$, sont, pour l'épaisseur $e = 1$,

$$\mathrm{T}_1 = \sin i + \cos i \left(\frac{\sin i}{\mathrm{A}ab\sqrt{-\mathrm{A} - \sin^2 i}} + \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}}\right),$$

$$T_2 = -\sin i + \cos i \left(\frac{-\sin i}{\mathrm{A}ab\sqrt{}} + \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}} \right),$$

$$T_1 - T_2 = 2\sin i \left(1 + \frac{\cos i}{\mathrm{A}ab\sqrt{}} \right),$$

$$T_1 + T_2 = 2\,\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}}\,\cos i.$$

Pour $i = 0$, on a un transport, et les rayons fournis par les incidences $\pm i$ doivent être équidistants de ce rayon extraordinaire central.

Dans la deuxième série, on a $\varphi = 90^\circ$, et, par suite,

$$T_1 = \sin i - \frac{a \sin i \cos i}{b\sqrt{-\mathrm{A} + a^2\mathrm{A}\sin^2 i}},$$

$$T_2 = -\sin i + \frac{a \sin i \cos i}{b\sqrt{-\mathrm{A} + a^2\mathrm{A}\sin^2 i}},$$

$$T_1 - T_2 = 2\sin i \left(1 - \frac{a\cos i}{b\sqrt{-\mathrm{A} + a^2\mathrm{A}\sin^2 i}} \right),$$

$$T_1 + T_2 = 0.$$

Ici les effets de gauche et de droite sont symétriques et l'on n'a pas de transport pour $i = 0$.

Dans la troisième série, on a

$$\varphi = 45, \quad \cos\varphi = \sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$T_1 = \sin i + \frac{1}{2}\cos i \left[\frac{(1 - a^2\mathrm{A})\sin i}{\mathrm{A}ab\sqrt{-\mathrm{A} + \frac{1}{2}(\mathrm{A}a^2 - 1)\sin^2 i}} + \sqrt{2}\,\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}} \right],$$

$$T_2 = -\sin i + \frac{1}{2}\cos i \left[\frac{-(1 - a^2\mathrm{A})\sin i}{\mathrm{A}ab\sqrt{}} + \sqrt{2}\,\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}} \right],$$

$$T_1 - T_2 = 2\sin i + \cos i\,\frac{(1 - a^2\mathrm{A})\sin^2 i}{\mathrm{A}ab\sqrt{}},$$

$$T_1 + T_2 = \sqrt{2}\,\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}}\,\cos i.$$

Nous allons donner le tableau des valeurs obtenues par M. Bernard pour les courses $t_1 - t_2$, $T_1 - T_2$.

AZIMUT.	INCIDENCES.	VALEURS DE $t_1 - t_2$. Avant le retournement.	Après le retournement.	Moyenne des deux.	VALEURS DE $T_1 - T_2$. Avant le retournement.	Après le retournement.	Moyenne des deux.
$\varphi = 0^\circ$	$i = 0$	"	"	"	"	"	mm 0,9050
	de $i = +20$ à $i = -20$	mm 1,1856	mm 1,1844	mm 1,1850	mm 1,1085	mm 1,1116	1,1101
	$i = +30$, $i = -30$	1,8719	1,8746	1,8733	1,7350	1,7429	1,7389
	$i = +40$, $i = -40$	2,6562	2,6625	2,6593	2,4863	2,4987	2,4925
$\varphi = 90^\circ$	$i = +20$, $i = -20$	1,1804	1,1888	1,1846	0,8925	0,8950	0,8937
	$i = +30$, $i = -30$	1,8700	1,8706	1,8703	1,4356	1,4412	1,4384
	$i = +40$, $i = -40$	2,6463	2,6588	2,6525	2,1038	2,1169	2,1103
$\varphi = 45^\circ$	$= 0$	"	"	"	"	"	0,6370
	$i = +20$, $i = -20$	"	"	1,1885	"	"	0,9948
	$i = +30$, $i = -30$	1,8713	1,8796	1,8741	"	"	1,5880
	$i = +40$, $i = -40$	2,6720	2,6570	2,6644	2,2898	2,3044	2,2971

Voici maintenant un exemple des calculs. Il est donné pour $\varphi = 0$ et pour les incidences conjuguées $i = +20$, $i = -20$.

Expressions à calculer.

$$\sin r = b \sin i,$$

$$t_1 - t_2 = 2e(\sin i - \cos i \operatorname{tang} r),$$

$$T_1 - T_2 = 2e \sin i \left(1 + \frac{\cos i}{A\,ab\sqrt{-A - \sin^2 i}}\right).$$

Valeurs numériques des données.

$$e = 4^{mm},144, \qquad \log e = 0,6174197,$$
$$-A = 2,4762, \qquad \log -A = 0,3937857,$$
$$-Aab = 1,0045, \qquad \log -Aab = 0,0019491,$$
$$\frac{B}{A} = 0,10931,$$
$$b = \qquad \log b = \bar{1},7802845.$$

Calcul de $t_1 - t_2$.

$$\log b = \bar{1},7802845$$
$$\log \sin 20^\circ = \bar{1},5340517$$
$$\text{Somme} = \log \sin r = \bar{1},314362$$

$$\log \operatorname{tang} r = \bar{1},3237827$$
$$\log \cos 20^\circ = \bar{1},9729858$$
$$\log e = 0,6174197$$
$$\text{Somme} = \bar{1},9141882$$
$$\text{Nombre} = e \cos i \operatorname{tang} r = 0,82071$$

$$\log e = 0,6174197$$
$$\log \sin 20^\circ = \bar{1},5340517$$
$$\text{Somme} = 0,1514714$$
$$\text{Nombre} = e \sin i = 1,4172$$
$$\text{Report} = e \cos i \operatorname{tang} r = 0,82071$$
$$\text{Différence} = \frac{t_1 - t_2}{2} = 0,59649$$
$$t_1 - t_2 = 1^{min},1929$$

Calcul de $T_1 - T_2$.

$$
\begin{aligned}
2 \log \sin 20 &= \bar{1},0681034 \\
\sin^2 i &= 0,1170 \\
- A &= 2,4762 \\
- A - \sin^2 i &= 2,3592 \\
\log &= 0,3727648 \\
\tfrac{1}{2} \log &= 0,1863824 \\
\log - Aab &= 0,0019491 \\
\text{Somme} = \log\left(- Aab\sqrt{}\right) &= 0,1883315 \\
\log \cos 20 &= \bar{1},9729858 \\
\text{Report} = \log - Aab\sqrt{} &= 0,1883315 \\
\text{Différence} &= \bar{1},7846543 \\
\text{Nombre}\ \mu &= 0,60905 \\
1 - \mu &= 0,39095 \\
\log(1 - \mu) &= \bar{1},5921212 \\
\log e \sin i &= 0,1514714 \\
\text{Somme} &= \bar{1},7435926 \\
\text{Nombre} = \tfrac{1}{2}(T_1 - T_2) &= 0,55410 \\
T_1 - T_2 &= 1^{mm},10820
\end{aligned}
$$

Les autres valeurs de $t_1 - t_2$, $T_1 - T_2$ ont été calculées de la même manière; elles se trouvent dans le tableau suivant à côté des valeurs expérimentales.

AZIMUT du plan d'incidence.	INCIDENCES.	VALEURS DE $t_1 - t_2$.			VALEURS DE $T_1 - T_2$.		
		Expérience.	Théorie.	Excès de l'expérience sur la théorie.	Expérience.	Théorie.	Excès de l'expérience sur la théorie.
		mm			mm		
$\varphi = 0^o$	$i = 0$	"	"	"	0,9050	0,9060	— 0,0010
	$i = \pm 20$	1,1850	1,1929	— 0,0079	1,1101	1,1082	+ 0,0019
	$i = \pm 30$	1,8733	1,8744	— 0,0011	1,7389	1,7495	— 0,0106
	$i = \pm 40$	2,6594	2,6580	+ 0,0014	2,4925	2,4988	— 0,0063
$\varphi = 90^o$	$i = \pm 20$	1,1846	1,1929	— 0,00 3	0,8937	0,8848	+ 0,0089
	$i = \pm 30$	1,8703	1,8744	— 0,0041	1,4384	1,4420	— 0,0036
	$i = \pm 40$	2,6525	2,6580	— 0,0055	2,1103	2,1220	— 0,0117
$\varphi = 45^o$	$i = 0$	"	"	"	0,6370	0,6406	— 0,0036
	$i = \pm 20$	1,1885	1,1929	— 0,0044	0,9948	1,0010	— 0,0062
	$i = \pm 30$	1,8741	1,8744	— 0,0003	1,5880	1,5962	— 0,0082
	$i = \pm 40$	2,6644	2,6580	+ 0,0064	2,2971	2,2970	+ 0,0001

Les écarts entre la théorie et l'expérience, assez faibles en général, sont plus grands pour les rayons extraordinaires, ainsi qu'on devait s'y attendre. Pour eux ils dépassent 0,01 deux fois. En tout cas, qu'il s'agisse des rayons ordinaires ou extraordinaires, ils se trouvent en moyenne assez supérieurs à la précision du micromètre que M. Bernard évalue à $\frac{1}{800}$ de millimètre. Faudrait-il en conclure qu'il n'y a pas de rayon rigoureusement ordinaire, et que l'extraordinaire ne suit qu'approximativement la loi d'Huyghens? Nullement, car d'abord nos erreurs ne dépassent pas celles des expériences de Malus, qui, en opérant sur un cristal huit fois plus épais, a trouvé quelquefois, dans la distance des deux rayons pris à la sortie du cristal, des écarts d'environ $0^{mm},1$; car, surtout, le choix des deux indices qui doivent entrer dans les calculs n'est pas sans difficulté, et a une grande influence sur les résultats, comme on va en juger.

Quand on compare aux indices bien définis de Rudberg ceux adoptés par Malus pour la lumière blanche, on trouve que ces indices ne se correspondent pas. L'indice ordinaire de Malus tombe entre ceux des raies B et C, très-près de ce dernier, et son extraordinaire entre les raies B et A. Et cependant, quoique ces indices appartiennent ainsi à la partie la moins réfrangible du spectre, Malus estime (*Théorie de la double réfraction*, pages 106 et 201) qu'ils appartiennent au rayon moyen du spectre. Eh bien, avant d'avoir reçu les expériences de M. Bernard, j'avais calculé dans l'hypothèse $e = 1^{mm}$, et avec les deux indices de Malus, les résultats théoriques propres aux incidences $\pm 20^{\circ}$, $\pm 30^{\circ}$, $\pm 40^{\circ}$. Or il est curieux que ces résultats, accommodés pour l'épaisseur $e = 4^{mm},144$, aient donné pour le rayon extraordinaire, entre la théorie et l'expérience, un accord plus satisfaisant que celui offert par le tableau précédent. S'il était prouvé que, dans ces expériences, les deux rayons O et E interviennent par des indices *correspondants*, il fau-

drait demander à l'expérience l'indice ordinaire n_0 qui, de fait, est en jeu, à l'aide de la formule

$$t = e\,(\sin i - \cos i \tang r),$$

formée avec la moyenne des valeurs expérimentales de t obtenues sous une même incidence et résolue par rapport à n_0. Mais il vaudrait mieux, à coup sûr, répéter les expériences avec une lumière bien homogène empruntée au spectre ou à la flamme de l'alcool salé, ce à quoi le réfractomètre de M. Bernard se prête parfaitement. Il nous semble que si en même temps on opérait sur une lame issue du clivage et douée de surfaces naturelles suffisamment nettes pour ne pas nuire à la précision du pointé, il nous semble, dis-je, que dans ces conditions favorables les écarts devraient être restreints aux incorrections des mesures.

Une dernière remarque. Dans le dernier tableau, les écarts entre l'observation et la théorie, au lieu d'être indifféremment en plus et en moins, ont presque toujours été par défaut. Malus, à propos d'une lame à faces polies artificiellement, avait eu l'occasion de faire la même remarque, et il avait admis comme origine probable de cette préférence, le défaut de parallélisme des faces, l'imperfection des plans terminaux du cristal, etc.

En résumé, que les améliorations que nous venons de conseiller doivent ou non amener des confrontations d'une précision supérieure, les expériences contenues dans ce Mémoire suffisent pour établir que le *réfractomètre,* instrument utile à d'autres titres, fournit, quand on l'applique à la double réfraction, une méthode de vérification qui dès à présent rivalise en exactitude avec celle du triangle de Malus, et la prime sous le rapport de la rapidité.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES CORPS ANALOGUES AU SUCRE DE CANNE;

Par M. Marcellin BERTHELOT.

Les sucres proprement dits peuvent être représentés dans leur composition par du carbone uni aux éléments de l'eau. Au contact de la levûre de bière, ils éprouvent la fermentation alcoolique, tantôt d'emblée, tantôt après avoir d'abord subi l'action des acides. Aptes à s'unir aux bases puissantes, les sucres se combinent également avec les acides, en formant des composés analogues aux corps gras neutres proprement dits : leur fonction chimique doit être assimilée à celle de la mannite, de la glycérine, etc., c'est-à-dire à celle des alcools polyatomiques. Mais les sucres sont beaucoup plus altérables que la mannite et la glycérine. L'action de la levûre atteste déjà cette dissemblance; elle est également frappante dans l'action de la chaleur et des réactifs : car une température comprise entre 150 et 200 degrés suffit pour détruire les sucres; et la même destruction s'opère sous l'influence des acides minéraux concentrés et des alcalis puissants à 100 degrés ou un peu au-dessus. Cependant toutes ces différences portent sur la stabilité relative, plutôt que sur le caractère absolu des réactions les plus essentielles, car ces dernières sont les mêmes dans la mannite, la glycérine et dans les sucres proprement dits (1).

En même temps que l'étude des relations qui existent

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, page 297, *Sur les combinaisons neutres des matières sucrées avec les acides* (1856); tome L, page 322, *Sur la fermentation alcoolique* (1857); tome LIV, page 74, *Sur les combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées* (1858), etc. *Comptes rendus*, tome XLI, page 452 (1855).

entre les sucres et les autres substances organiques se développe tous les jours, le nombre des sucres eux-mêmes ne cesse de se multiplier. Une étude plus attentive des principes contenus dans les êtres vivants y fait reconnaître chaque jour des sucres nouveaux doués de propriétés remarquables. Loin de demeurer isolés et privés de tout lien avec les autres principes immédiats, les sucres nouveaux viennent se ranger en groupes réguliers à côté des sucres anciennement connus.

En effet, les sucres proprement dits, fermentescibles par voie directe ou médiate sous l'influence de la levûre, s'élèvent aujourd'hui au nombre de dix au moins, et ils peuvent être réunis autour de deux types fondamentaux, celui du sucre de canne et celui du sucre de raisin, les seuls sucres véritables que l'on connût autrefois.

Le nom de *glucose*, appliqué jadis au sucre de raisin seulement, désigne aujourd'hui toute une série de sucres distincts, jouissant des propriétés suivantes : ils fermentent directement au contact de la levûre; les alcalis puissants les détruisent à 100 degrés et même à froid; ils réduisent le tartrate cupropotassique; séchés à 110 degrés, ils sont isomères et répondent à la formule

$$C^{12} H^{12} O^{12}.$$

Tels sont le glucose de raisin, le glucose de malt, le glucose de fruits lévogyre, le glucose lactique, le glucose inactif, et probablement divers autres dont la nature n'a pas encore été distinguée avec certitude.

Ces corps diffèrent par leur cristallisation, par la valeur de leur pouvoir rotatoire, par les modifications qu'ils éprouvent sous l'influence de la chaleur et des acides, par la nature de leurs combinaisons avec l'eau, les bases, le sel marin, par la formation de l'acide mucique, etc.

Un autre groupe de sucres a pour type le sucre de canne.

A côté de ce corps viennent se ranger plusieurs principes isomères, difficilement fermentescibles au contact de la levûre de bière, presque inaltérables à 100 degrés par les alcalis et par le tartrate cupropotassique. Soumis à l'influence des acides étendus, ils se changent en sucres nouveaux, facilement fermentescibles et appartenant à la famille des glucoses. Séchés à 130 degrés, tous ces principes sont isomères et répondent à la formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

J'ai trouvé, il y a quelques années, le mélitose (1), le premier exemple de cette nouvelle catégorie de sucres analogues au sucre de canne, et je vais, dans le présent Mémoire, exposer les propriétés de deux sucres nouveaux du même groupe, le tréhalose et le mélézitose.

Ces divers sucres se distinguent les uns des autres par leur cristallisation, par la valeur de leur pouvoir rotatoire, par leur résistance très-inégale à l'action de la chaleur, des acides et des ferments, par la nature de leurs combinaisons avec l'eau, par la formation de l'acide mucique et par divers autres caractères.

Entre le groupe des glucoses et le groupe des sucres analogues au sucre de canne, le sucre de lait ou lactose forme la transition. Analogue aux glucoses par son altérabilité sous l'influence des alcalis et du tartrate cupropotassique, il se rapproche des autres sucres par sa composition, $C^{12}H^{11}O^{11}$ à 150 degrés, par sa résistance à l'action de la levûre et par sa propriété d'être changé par les acides étendus en un glucose directement fermentescible.

Le présent Mémoire est plus spécialement consacré à l'étude du tréhalose et du mélézitose.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 66 (1856).

En poursuivant ces recherches sur les principes sucrés cristallisables extraits de divers végétaux, j'ai soumis à un nouvel examen diverses substances dont j'ai constaté l'identité avec le sucre de canne : tels sont les sucres cristallisables du palmier de Java, du sorgho, de l'érable et du caroubier. Je terminerai par le résumé comparatif des propriétés physiques et des réactions des quatre sucres isomériques avec le sucre de canne.

I. — *Tréhalose*.

A la dernière Exposition universelle figurait une manne envoyée de Turquie sans autre indication que le mot *Trehala*. D'après des renseignements ultérieurs recueillis par M. Guibourt, le tréhala est une substance végétale employée en Orient dans l'alimentation ; il est maçonné par un insecte de la famille des Curculionides (*Larinus nidificans*) aux dépens d'un végétal du genre Échinops (tribu des Cynarées). Le tréhala se présente sous la forme de coques blanchâtres, ovoïdes, creuses, à surface interne unie, à surface externe rugueuse et pralinée. Traité par l'eau, le tréhala se gonfle et se change en une bouillie mucilagineuse. Il contient de la gomme, du tréhalose, un amidon particulier beaucoup moins attaquable par l'eau que celui du blé et de la pomme de terre, etc. J'extrais ces divers détails de la Notice plus développée publiée par M. Guibourt (1). Ce savant a eu l'obligeance de me confier le tréhala pour faire l'étude de la matière sucrée qu'il renferme. C'est un sucre nouveau analogue au sucre de canne. Je le désignerai sous le nom de *tréhalose* (2).

Je vais décrire sa préparation, son analyse, sa forme cristalline, son pouvoir rotatoire, l'influence qu'il éprouve de

(1) *Comptes rendus*, tome XLVI, page 1213 (1858).

(2) J'ai publié les résultats essentiels de l'étude du tréhalose sous forme résumée dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie*, août 1857.

la part de la levûre de bière et ses réactions générales. Après avoir exposé les propriétés du tréhalose, je le comparerai au mycose, sucre très-analogue découvert récemment par M. Mitscherlich, et je discuterai l'identité de ces deux matières sucrées.

1. Pour obtenir le tréhalose, on traite par l'alcool bouillant la manne de Turquie pulvérisée. Tantôt le tréhalose cristallise immédiatement par simple refroidissement, tantôt il est nécessaire de concentrer la solution jusqu'à consistance de sirop et de l'abandonner à elle-même pendant quelques jours. On isole et on comprime les cristaux, on les lave avec de l'alcool froid, on les fait bouillir avec une petite quantité d'alcool pour les purifier, puis on les dissout dans l'alcool bouillant en présence du noir animal. La liqueur refroidie dépose des cristaux que l'on fait cristalliser une troisième et même une quatrième fois dans l'alcool. Ces cristaux constituent le tréhalose.

Ce sont des octaèdres rectangulaires, brillants et durs, croquant sous la dent, doués d'un goût fortement sucré, bien que moins caractérisé que celui du sucre de canne.

2. L'analyse du tréhalose fondu et séché à 130 degrés a fourni

$$C = 41,9,$$
$$H = 6,6.$$

Celle du tréhalose cristallisé et séché à froid au contact de l'air a fourni

$$C = 38,2,$$
$$H = 6,6.$$

Les premiers nombres s'accordent avec la formule

$$C^{12} H^{11} O^{11},$$

laquelle exige

$$C = 42,1,$$
$$H = 6,4.$$

Les seconds nombres conduisent à la formule

$$C^{12} H^{13} O^{13} = C^{12} H^{11} O^{11} + 2 HO,$$

laquelle exige

$$C = 38,1,$$
$$H = 6,6.$$

D'après ces résultats, le tréhalose cristallisé renferme 2 équivalents d'eau, qu'il perd sous l'influence de la chaleur. C'est ce qu'il est facile de vérifier par des pesées directes.

A cet effet, $2^{gr},654$ de tréhalose récemment cristallisé et séché à l'air libre à une température voisine de 10 degrés ont été maintenus à 97 degrés pendant quelques heures. Au bout de trois heures, la matière était devenue opaque, sans entrer en fusion, et avait perdu $0^{gr},258$. Cette perte ne s'est accrue, ni sous l'influence du temps à 97 degrés, ni sous l'influence d'une température de 160 degrés maintenue pendant quelques heures; et le tréhalose n'a fondu ni à 160 ni même à 180 degrés. Seulement, à cette dernière température, il a perdu encore $0^{gr},008$, mais en jaunissant légèrement par suite d'un commencement d'altération.

Ainsi le tréhalose cristallisé a perdu sous l'influence de la chaleur 9,7 centièmes d'eau.

La formule

$$C^{12} H^{11} O^{11} + 2 HO$$

exige 9,5 centièmes.

Ces résultats exigent quelques précautions pour être obtenus dans toute leur simplicité. En effet, le tréhalose cristallisé, si on le conserve pendant longtemps à l'air libre ou dans des tubes mal bouchés, surtout en été, peut perdre une portion de son eau de cristallisation ; il ne retient plus alors qu'une proportion d'eau variable qui peut s'abaisser jusqu'à 5 centièmes, c'est-à-dire un seul équivalent.

3. La manière dont le tréhalose se déshydrate sous l'influence de la chaleur offre quelques phénomènes curieux. En effet, suivant le rapport qui existe entre la vitesse d'échauffement de la matière et celle de sa déshydratation; on peut déterminer sa fusion à toute température comprise entre 100 et 200 degrés. Si on maintient à 100 degrés le tréhalose placé au fond d'un long tube, au bout de quelque temps il fond en un liquide vitreux et transparent. Placé dans une capsule, il peut ne fondre qu'à 120, à 140 degrés, et même demeurer solide à 180 degrés. Une fois fondu, à 120 degrés ou au-dessus, il achève de perdre son eau de cristallisation avec boursouflement et en devenant de plus en plus visqueux, sans pourtant se solidifier complétement. Le tréhalose fondu se solidifie par refroidissement en formant une masse semblable à du sucre d'orge. Au-dessous de 180 degrés, il n'éprouve aucune altération sensible de la part de la chaleur; il peut même être chauffé à 200 degrés et être obtenu de nouveau cristallisé par voie de dissolution.

Ces caractères prouvent que le tréhalose est plus stable que le sucre de canne et les autres sucres fermentescibles aujourd'hui connus; car tous ces sucres, maintenus à 180 degrés ou même au-dessous, sont complétement détruits.

Chauffé au-dessus de 200 degrés, le tréhalose lui-même se décompose, perd de l'eau et se change en une matière noire et insoluble, avec dégagement de gaz et d'une odeur de caramel. A l'air libre, il brûle avec une flamme rougeâtre, en laissant un charbon combustible sans résidu.

4. Très-soluble dans l'eau, le tréhalose est insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il se dépose en cristaux réguliers pendant le refroidissement de sa dissolution alcoolique. Sa dissolution aqueuse peut être amenée à l'état sirupeux sans cristalliser, si ce n'est au bout d'un certain temps. Formés par évaporation spontanée, ses cristaux sont souvent plus

gros, mais moins réguliers. Obtenus par cette voie sur une lame de verre, et examinés au microscope, ils présentent l'aspect de lamelles épaisses, carrées, avec l'une des diagonales fortement accusée. Parfois les angles se trouvent remplacés par des biseaux.

5. Voici les mesures prises sur les octaèdres rectangulaires formés dans une solution alcoolique. J'ai opéré sur des cristaux formés dans trois préparations distinctes, à deux ans d'intervalle :



Angle de deux faces opposées par le sommet :

$$MM' = 111^\circ 31'.$$

Angle de deux autres faces octaédriques :

$$aa' = 63^\circ 59'.$$

Angle de l'une des faces de première espèce sur son adjacente de deuxième espèce :

$$Ma = 115^\circ 47'.$$

Le calcul indique 115° 59'.

6. Le tréhalose possède le pouvoir rotatoire moléculaire; il est dextrogyre, comme la plupart des sucres connus. Son pouvoir, rapporté à la teinte de passage et au tréhalose anhydre, $C^{12}H^{11}O^{11}$, est égal à + 220°.

Rapporté au tréhalose cristallisé, $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$, ce pouvoir est égal à + 199°.

Voici les données numériques de cette détermination :

(*a*) p = 2^{gr},059 tréhalose cristallisé, renfermant 9,7 d'eau; et représentant
1^{gr},860 de tréhalose anhydre;
V = 13^{cc},9 volume de la dissolution aqueuse qui contient p;

$l = 200^{mm}$ longueur du tube d'observation ;
$t = 15^{\circ}$ température de l'observation ;
$\alpha_j = +59^{\circ},0$ déviation de la teinte de passage.

Pouvoir rotatoire :

$$(\alpha)_j = \alpha_j \frac{V}{lp} = +220^{\circ}.$$

(*b*) $p = 2^{gr},000$ de tréhalose renfermant 5,0 d'eau, et représentant
$1^{gr},900$ de tréhalose anhydre.

$V = 15^{cc},0,\quad l = 200^{mm},\quad \alpha_j = +55^{\circ},4,\quad$ d'où $\quad (\alpha)_j = +219^{\circ}.$

(*c*) $p = 0^{gr},504$ de tréhalose renferment 5,4 d'eau et représentant
$0^{gr},477$ de tréhalose anhydre.

$V = 6^{cc},0,\quad l = 80^{mm},\quad \alpha_j = +14^{\circ},0,\quad (\alpha)_j = +220^{\circ}.$

Dans ces calculs, il est essentiel de déterminer l'eau de cristallisation par une expérience directe faite sur le même échantillon ; car le tréhalose pouvant perdre de l'eau par efflorescence, on serait exposé à évaluer son eau trop haut d'après sa formule, et, par suite, le pouvoir rotatoire deviendrait trop faible.

Le pouvoir rotatoire du tréhalose dissous varie à peine avec la température ; car la première des dissolutions précédentes, laquelle déviait de + 59 degrés le plan de polarisation dans un tube de 200 millimètres à la température de 15 degrés, ayant été portée à 60 degrés centigrades, dans un appareil approprié, la déviation observée à cette température a été trouvée égale à + 57 degrés, c'est-à-dire qu'elle avait diminué seulement de 2 degrés. Encore faudrait-il réduire cette diminution de moitié environ, si l'on tenait compte de la dilatation du liquide mis en observation.

Ce pouvoir rotatoire est sensiblement le même dans les premiers moments qui suivent la dissolution, et vingt-

quatre heures plus tard. Il ne varie pas davantage si l'on opère avec du tréhalose déshydraté par la chaleur : en effet, du tréhalose chauffé à 180 degrés sans fusion, pui dissous dans l'eau froide et observé immédiatement, déviait dans des conditions définies de + 27°,2; le lendemain la déviation a été trouvée égale à + 27°,3.

Ces caractères optiques sont tout à fait distincts de ceux du glucose de raisin récemment dissous, car la déviation exercée par ce sucre diminue rapidement avec le temps; ils s'écartent également de ceux du glucose de fruits lévogyre, dont le pouvoir rotatoire décroît très-vite à mesure que la température s'élève.

D'après les nombres précédents, le pouvoir rotatoire du tréhalose est triple de celui du sucre de canne et plus grand que celui de tous les sucres connus.

La manière dont le pouvoir rotatoire du tréhalose se modifie sous l'influence des acides est très-caractéristique. Tandis que le sucre de canne est modifié presque instantanément à 100 degrés par les acides minéraux étendus, et transformé en un sucre lévogyre, mélange de deux glucoses à équivalents égaux (1); le tréhalose ne se modifie qu'avec une extrême lenteur sous l'influence de l'acide sulfurique, même à 100 degrés, et finit par se changer en un sucre dextrogyre, quatre fois moins actif sur la lumière polarisée, probablement unique et identique avec le glucose de raisin. Voici les faits : 1 partie de tréhalose a été dissoute dans 9 parties d'eau environ, et on a ajouté $\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique concentré, puis on a chauffé à 100 degrés le mélange contenu dans un flacon. Cette dernière précaution avait pour but de prévenir l'évaporation. La déviation imprimée au plan de polarisation par le liquide primitif, dans des conditions définies, était égale à +37°,5. Au bout d'un quart d'heure à 100 degrés, elle était de + 37 degrés; la liqueur,

---

(1) DUBRUNFAUT, *Comptes rendus*, tome XLII, page 901 (1856).

primitivement sans action sur le tartrate cupropotassique, ne le réduisait encore que d'une manière à peine sensible.

Au bout d'une heure à 100 degrés, la déviation était égale à $+36°,5$ et la réduction faible; au bout de cinq heures à 100 degrés, la déviation était égale à $+11$ degrés et la réduction énorme. Deux heures de plus à 100 degrés n'ont apporté d'autre changement que de colorer fortement la liqueur, mais le pouvoir rotatoire n'a pas varié sensiblement. Ce pouvoir est à peu près le même que celui du glucose de raisin observé dans les mêmes conditions. Les autres caractères du sucre ainsi formé seront indiqués tout à l'heure.

7. Pour suivre ce parallélisme entre les propriétés du tréhalose et celles du sucre de canne, j'ai soumis la première substance à l'action de la levûre de bière, mais elle n'a fermenté qu'avec une extrême lenteur, et d'une manière irrégulière et très-incomplète. Au contraire, le glucose obtenu en modifiant le tréhalose par l'acide sulfurique, fermente immédiatement sous l'influence de la levûre; il se détruit en totalité et forme de l'acide carbonique et de l'alcool. J'ai isolé cet alcool; il présentait une légère odeur amylique. Ces caractères rappellent à certains égards ceux du sucre de canne; on sait en effet que ce sucre exige pour fermenter une proportion de levûre beaucoup plus forte et un temps plus long que le même sucre modifié par les acides. Cette différence est plus nette encore dans le tréhalose, corps plus stable que le sucre de canne et beaucoup plus difficile à induire en fermentation par la levûre de bière.

8. Les réactions du tréhalose sont extrêmement analogues à celles du sucre de canne. En effet, ni la potasse ni la baryte n'altèrent le tréhalose à 100 degrés; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite; il ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupropotassique : ces caractères lui sont communs avec le sucre de canne.

Les suivants appartiennent à la plupart des sucres; seulement le tréhalose résiste un peu plus : chauffé à 100 degrés

avec l'acide chlorhydrique fumant, le tréhalose noircit et se détruit lentement; avec l'acide sulfurique concentré, il se carbonise rapidement à 100 degrés. L'acide nitrique le change en acide oxalique, sans acide mucique.

Le tréhalose, chauffé à 180 degrés avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, forme en petite quantité des combinaisons neutres analogues aux corps gras.

Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, il se change, comme on l'a déjà dit, en un sucre analogue ou identique au sucre de raisin. Ce glucose peut être isolé en saturant l'acide par du carbonate de chaux, évaporant, reprenant par l'alcool, etc., on obtient finalement un sirop sucré, lequel abandonné lui-même finit par se changer en une masse grenue et cristalline. Ce sucre modifié réduit le tartrate cupropotassique et est détruit par les alcalis, tout comme le sucre de canne interverti.

D'après l'ensemble des caractères qui précèdent, le tréhalose constitue un sucre nouveau analogue au sucre de canne, mais beaucoup plus stable. Par sa résistance relative à l'action de la chaleur, des acides et de la levûre, il se comporte comme une substance intermédiaire entre le groupe des sucres proprement dits et les principes qui renferment un excès d'hydrogène, tels que la mannite, la dulcine et la glycérine.

Il existe une substance récemment découverte, qui offre avec le tréhalose la plus frappante ressemblance : c'est le mycose, découvert par M. Mitscherlich à peu près à la même époque (1) dans le seigle ergoté. En comparant les observations de M. Mitscherlich sur le mycose à mes expériences sur le tréhalose, et les cristaux de ce dernier corps à ceux du premier, dont l'illustre chimiste de Berlin a bien

(1) *Monatsbericht der Königl. Academie... zu Berlin* vom 2 november 1857.

voulu m'envoyer un échantillon, j'ai été conduit à me demander si ces deux corps, malgré la diversité de leur origine, ne seraient pas identiques.

Leur composition est la même, ainsi que la proportion de leur eau de cristallisation, et toutes leurs réactions générales : action des alcalis, des acides, des ferments, lenteur de modification par l'acide sulfurique, fusion à 100 degrés, etc. La température à laquelle ils se déshydratent offrirait seule quelque différence, car on a vu que le tréhalose se déshydrate complétement à 100 degrés, tandis que le mycose conserverait son eau à cette température : mais cette diversité est si faible, qu'une étude comparative du mycose suffira peut-être pour l'expliquer.

Les formes cristallines du tréhalose et du mycose sont sensiblement les mêmes; car ces deux corps cristallisent en octaèdres rectangulaires, et voici les valeurs des angles observés :

	Tréhalose.	Mycose d'après Mitscherlich.
$MM' =$	$111^\circ 31'$	$110^\circ 6'$
$aa' =$	$63^\circ 59'$	$63^\circ 28'$
$Ma =$	$115^\circ 47'$	$115^\circ 32'$

Les différences entre ces angles ne dépassent pas celles que l'on peut observer entre deux cristallisations d'un même principe organique.

Mais la différence essentielle entre le tréhalose et le mycose paraît résider dans leurs pouvoirs rotatoires. En effet, celui du tréhalose cristallisé est égal à $+ 199$ degrés, tandis que celui du mycose, d'après M. Mitscherlich, serait égal à $+ 173$ degrés.

Ce dernier pouvoir est déduit d'une déviation observée égale à $+ 34^\circ,8$. La déviation exercée par le tréhalose dans les conditions où cette dernière a été déterminée aurait été égale à 40 degrés. La différence s'élève à $+ 5^\circ,2$ et paraît trop forte pour s'expliquer par une erreur d'observation.

Il semble donc que le tréhalose et le mycose fourniraient un exemple de deux corps isomères identiques par toutes leurs propriétés physiques et chimiques et même par leur forme cristalline, mais distincts par leurs pouvoirs rotatoires : on pourrait à cet égard les rapprocher des monochlorhydrates cristallisés d'essence de térébenthine. Toutefois, avant d'admettre un semblable résultat, il est nécessaire de reprendre l'étude des principes qui le manifestent. J'ai révisé avec soin, dans cette intention, mes expériences sur le tréhalose, et j'aurais examiné également le mycose, si je n'avais cru convenable de laisser ce soin à M. Mitscherlich.

II. — *Mélézitose.*

En poursuivant l'étude des matières sucrées, j'ai rencontré, il y a quelques années (1), dans la manne de Briançon, un sucre particulier dont je n'ai pu d'abord poursuivre l'étude, faute de matière. Ayant réussi à me procurer un échantillon suffisant de cette manne, grâce à l'obligeance de M. Meissas, ancien professeur de mathématiques au lycée Napoléon, j'en ai repris l'étude, et j'ai réussi à isoler et à caractériser le sucre qu'elle renferme : c'est une substance nouvelle, très-intéressante par son analogie avec le sucre de canne. En raison de son origine botanique, je désignerai ce sucre sous le nom de *mélézitose*.

1. La manne de Briançon est une exsudation sucrée concrète produite par le mélèze (*Pinus larix*, Linn.). Employée autrefois en pharmacie, elle est aujourd'hui sans usage et ne se rencontre point dans le commerce. Elle présente l'aspect de petits globules pleins, opaques, blanchâtres et arrondis, de quelques millimètres de diamètre; elle est formée presque entièrement par du mélézitose. Si on la dissout à chaud dans une quantité d'alcool incapable de la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 87 (1856)

dissoudre entièrement à froid, une portion de la matière se sépare pendant le refroidissement sous la forme d'un sirop liquide et incristallisable.

Pour extraire le mélézitose, on traite la manne de Briançon par l'alcool bouillant, on évapore à consistance d'extrait et on abandonne pendant quelques semaines. Le mélézitose cristallise dans une eau mère sirupeuse; on le comprime, on le lave avec de l'alcool tiède, et on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant; on obtient ainsi de très-petits cristaux, courts, durs et brillants. Examinés au microscope, ils paraissent être des prismes rhomboïdaux obliques analogues à ceux du sucre de canne. Je n'ai pu les obtenir sous un volume suffisant pour en mesurer les angles. Ces cristaux, vus en masse, présentent une apparence opaque que n'offrent pas les individus isolés et qui semble due à un commencement d'efflorescence. Leur goût est sucré, analogue à celui du glucose, et par conséquent beaucoup plus faible que celui du sucre de canne.

2. Le mélézitose, séché à 110 degrés, présente la même composition que le sucre de canne et le tréhalose, et correspond à la formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

L'analyse a donné

$$C = 42,2,$$
$$H = 6,6.$$

La formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}$$

exige

$$C = 42,1,$$
$$H = 6,4.$$

A la température ordinaire, le mélézitose paraît retenir de l'eau de cristallisation, mais il la perd si aisément par efflorescence, que la proportion de cette eau n'a pu être établie avec certitude : je l'ai trouvée égale à 4 centièmes

au plus ; ce nombre est un peu inférieur à 1 équivalent, et il est certainement trop faible.

3. Soumis à l'action de la chaleur, le mélézitose se déshydrate, puis fond au-dessous de 140 degrés en un liquide transparent, sans éprouver d'altération sensible. Par refroidissement, ce liquide se solidifie en une masse vitreuse semblable à du sucre d'orge.

Au-dessous de 200 degrés, le mélézitose se décompose avec des phénomènes analogues à ceux que présentent les autres sucres.

4. Le mélézitose est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool ordinaire bouillant. L'alcool absolu, ajouté à une solution aqueuse concentrée de mélézitose, le précipite lentement sous forme cristallisée; sa solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, devient sirupeuse et demeure longtemps sans cristalliser.

5. Le mélézitose est dextrogyre comme le sucre de canne; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à $+94^{\circ},1$. Voici les données :

$p = 2^{gr},059$ retenant 4 centièmes d'eau et représentant $1^{gr},977$ de mélézitose anhydre.

$$V = 10^{cc},6, \quad l = 200^{mm}, \quad t = 20^{\circ}, \quad \alpha_j = +35^{\circ},1.$$

Pouvoir rotatoire :

$$(\alpha)_j = \alpha_j \frac{V}{lp} = +94^{\circ},1.$$

Ce pouvoir rotatoire est supérieur d'un tiers à celui du sucre de canne, inférieur d'un douzième à celui du mélitose ; il est égal aux trois septièmes de celui du tréhalose. Il varie, aussi bien que celui du sucre de canne, sous l'influence des acides étendus. En effet, une solution renfermant environ 10 parties de mélézitose, 1 partie d'acide sulfurique et 90 parties d'eau, déviait, dans des conditions définies, de

$+17^{\circ},7$; chauffée à 100 degrés pendant dix minutes $+12^{\circ},2$; pendant une heure $+9^{\circ},8$; deux heures $+9^{\circ},8$ avec un commencement de coloration. Cette dernière déviation répond à un pouvoir rotatoire très-sensiblement identique avec celui du glucose de raisin.

Ainsi le mélézitose se modifie sous l'influence des acides un peu plus lentement que le sucre de canne, mais plus rapidement que le tréhalose; il ne change pas de signe, et paraît, de même que le tréhalose, revenir à l'état d'un sucre unique, le glucose de raisin, tandis que le sucre de canne s'intervertit et fournit deux glucoses mélangés à équivalents égaux. Ces remarques sont tout à fait essentielles. Pour les compléter, il est bon de remarquer que le mélitose, le quatrième sucre de ce groupe, également dextrogyre, est modifié par les acides sans changer de signe, réduit aux trois cinquièmes de son pouvoir rotatoire et transformé comme le sucre de canne en un mélange à poids égaux de deux corps isomères; mais un seul est fermentescible.

6. Ces analogies se poursuivent dans la fermentation : en effet le mélézitose, traité par la levûre, fermente d'une manière lente et incomplète, parfois même tout à fait nulle; mais s'il a été modifié par l'acide sulfurique, il fermente immédiatement, et se change presque entièrement en alcool et acide carbonique. Ces caractères rappellent tout à fait ceux du tréhalose, et jusqu'à un certain point ceux du sucre de canne, plus difficilement fermentescible que le glucose.

7. Les réactions générales du mélézitose sont tout à fait semblables à celles du sucre de canne. En effet, le mélézitose n'est pas détruit à 100 degrés par les alcalis; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite. Il ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupropotassique. L'acide sulfurique concentré le carbonise à froid; sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, il brunit rapidement. L'acide azotique le change en acide oxalique sans acide mucique. Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, il se change en

un sucre analogue ou identique au glucose de raisin. Ce glucose peut être obtenu en saturant l'acide par du carbonate de chaux, évaporant, reprenant par l'alcool, etc. Après quelques semaines de repos, il cristallise en petits grains semblables à ceux du glucose de raisin; il réduit le tartrate cupropotassique, est détruit par les alcalis, fermente directement, etc., de même que le sucre de canne interverti et le tréhalose modifié.

D'après l'ensemble de ces caractères, on voit que le mélézitose présente avec le sucre de canne la plus frappante analogie, et pourrait être aisément confondu avec lui, si l'on n'avait recours à une étude très-attentive. Il s'en distingue surtout par un pouvoir rotatoire un peu plus grand et qui ne change pas de signe sous l'influence des acides, et par une résistance un peu plus marquée à l'action du ferment et des réactifs.

III. — *Sucres du palmier de Java, du sorgho, de l'érable et du caroubier.*

Ces quatre sucres sont identiques avec le sucre de canne; je vais en résumer brièvement les propriétés.

1. *Sucre du palmier de Java* (*Saguerus Rumphii*). — Je dois ce sucre en partie à l'obligeance de M. Flückiger, de Burgsdorf (Suisse), en partie à celle de M. de Vry, de Rotterdam. Ce sucre est exploité à Java sur une grande échelle. Les deux échantillons qui m'ont été adressés étaient constitués par une masse grenue et cristalline, d'une teinte brunâtre, imprégnée d'une mélasse liquide. Je les ai lavés à l'alcool froid, comprimés fortement, et fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool bouillant, avec le concours du noir animal. J'ai ainsi obtenu des cristaux durs et brillants, semblables à ceux du sucre de canne.

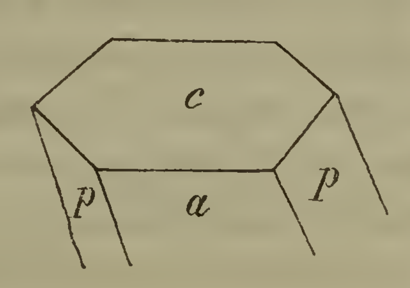
Ils en possèdent le goût, les solubilités et les réactions essentielles : ils fermentent au contact de la levûre de bière,

sont presque inaltérables à 100 degrés par la potasse, par la baryte et par le tartrate cupropotassique. L'acétate de plomb ammoniacal les précipite. L'acide chlorhydrique fumant les détruit à 100 degrés. Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, ils sont changés immédiatement à 100 degrés dans un glucose apte à réduire le tartrate cupropotassique, destructible par les alcalis, etc.

A ces ressemblances générales viennent se joindre l'identité de la forme cristalline et celle du pouvoir rotatoire.

Le sucre du palmier cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, modifiés sur leurs arêtes verticales, de façon à offrir l'aspect de prismes hexagonaux irréguliers.

Voici les valeurs des angles comparés à ceux du sucre de canne :



Sucre de palmier.	Sucre de canne. RAMMELSBERG, *Kryst. Chem.*, 397, 1855.
$pp = 78^\circ 0'$	$78^\circ 28'$
$pa = 130^\circ 16'$	$129^\circ 14'$
$pc = 98^\circ 01'$	$98^\circ 30'$
$ac = 103^\circ 0'$	$103^\circ 30'$

Le pouvoir rotatoire est également le même :

(*a*) 5gr,000 de sucre de palmier bien séché, dissous dans une proportion d'eau telle, que le mélange occupait 15cc,0, et observés dans un tube de 120mm, ont dévié la teinte de passage de $+ 28^\circ,7$.

Or le sucre de canne dans ces conditions aurait dévié de $+ 29^\circ.5$:

$$\alpha_j = (\alpha)_j \frac{pl}{V} = 73^\circ,8 \times \frac{5 . 1,20}{15} = 29^\circ,5.$$

(*b*) *Produit d'origine différente.*

$$p = 1^{gr},90, \quad V = 8^{cc},5, \quad l = 80^{mm},$$

$$\alpha_j = +12°,8 \text{ observée}; \quad \alpha_j = +13°,2 \text{ calculée}.$$

---

2. *Sucre de sorgho.* — Je dois ce sucre à l'obligeance de M. Vilmorin. Il présentait l'aspect d'une masse pâteuse et colorée, mélange de petits cristaux et de mélasse. Il est assez difficile d'obtenir cette première cristallisation, parce que le sorgho renferme, en même temps que le sucre cristallisable, une certaine proportion de sucre liquide.

J'ai délayé le sucre brut avec de l'alcool, je l'ai comprimé fortement et j'ai répété le traitement à plusieurs reprises, puis j'ai fait cristalliser deux fois dans l'alcool bouillant avec le concours du noir animal. J'ai obtenu de gros cristaux durs et brillants, semblables au sucre candi.

Ils en ont le goût, les solubilités et les réactions essentielles vis-à-vis de la levûre, des alcalis, de l'acétate de plomb, du tartrate de cuivre et de l'acide sulfurique.

La forme cristalline et le pouvoir rotatoire sont identiques.

Forme cristalline : prisme rhomboïdal oblique.

Sucre de sorgho.		Sucre de canne.
pp	= 78° 40′	78° 28′
pa	= 128° 50′	129° 14′
ac	= 102° 45′	103° 30′

Pouvoir rotatoire :

$$p = 3^{gr},40, \quad V = 8^{c},5, \quad l = 80^{mm}, \quad \alpha_j = +23°,0 \text{ observé}.$$

Calculé d'après le sucre de canne, $\alpha_j = +23,6$.

3. *Sucre d'érable.* — On sait depuis longtemps que le jus de l'érable fournit un sucre cristallisable exploité dans l'Amérique du Nord et qui est généralement assimilé au

sucre de canne ; mais je ne crois pas que cette assimilation ait été établie jusqu'ici par des caractères précis et numériques. Pour m'assurer si elle était fondée, j'ai fait venir de la Nouvelle-Orléans, par l'intermédiaire de l'un de mes anciens élèves, quelques kilogrammes de sucre d'érable d'origine authentique, et je l'ai purifié par des cristallisations alcooliques.

Ce sucre présente l'aspect, les solubilités et les réactions essentielles du sucre de canne.

La forme cristalline et le pouvoir rotatoire sont identiques.

Forme cristalline : prisme rhomboïdal oblique.

Sucre d'érable.	Sucre de canne.
$pa = 129°36'$	$129°14'$
$pp = 78°14'$	$78°28'$
$ac = 104°0'$	$103°30'$

Pouvoir rotatoire :

$p = 5^{gr},00$, $V = 20^{cc},0$, $l = 200$, $\alpha_j = +36°,5$ observé.

Calculé d'après le sucre de canne, $\alpha_j = +36°,9$.

4. *Sucre de caroubier.* — Le fruit du caroubier renferme un sucre cristallisable particulier, mélangé avec une grande quantité de sucre liquide. Aussi est-il fort difficile d'obtenir la première cristallisation, même après un repos très-prolongé des extraits sirupeux. Une fois obtenue, on fait recristalliser le sucre dans l'alcool. Je n'ai pas obtenu ce sucre en assez grande quantité pour l'étudier complétement et notamment pour préparer des cristaux mesurables. Les cristaux obtenus, assez volumineux d'ailleurs et semblables par leur aspect à ceux du sucre de canne, présentaient des faces ternes et arrondies, peu propres à des mesures précises. L'aspect, le goût, les solubilités, les réactions du sucre de caroubier vis-à-vis de la levûre, des alcalis, de l'acétate de plomb, du tartrate de cuivre, de l'acide sul-

furique étendu sont exactement celles du sucre de canne. Le pouvoir rotatoire ne présente pas de différence appréciable.

(*a*) $p = 0^{gr},500$, $V = 6^{cc},0$, $l = 200^{mm}$, $\alpha_j = +12^{\circ},0$ observé.

Calculé d'après le sucre de canne, $\alpha_j = +12^{\circ},3$.

(*b*) $p = 0^{gr},300$, $V = 3^{cc},4$, $l = 100^{mm}$, $\alpha_j = +6^{\circ},8$ observé.

Calculé d'après le sucre de canne, $\alpha_j = +6^{\circ},5$.

L'identité du sucre cristallisable de caroubier avec le sucre de canne ne me paraît guère douteuse.

IV.

L'identité des divers sucres extraits du caroubier, du sorgho, de l'érable et du palmier avec le sucre de canne est une nouvelle preuve de la grande diffusion de ce principe dans le règne végétal. Les conditions de sa formation se trouvent réalisées dans des conditions infiniment plus multipliées que les conditions de la formation des sucres isomères.

Mais il est désormais essentiel de tenir compte de l'existence de ces derniers dans les recherches analytiques relatives à l'étude des matières sucrées ; autrement on s'expose à confondre le sucre de canne avec les sucres analogues et à méconnaître l'existence de ces derniers. On l'a fait sans doute plus d'une fois en se fondant uniquement sur les réactions générales que présentent leurs dissolutions, sans chercher à isoler les sucres eux-mêmes à l'état pur et isolé.

Pour faciliter de semblables recherches et rendre plus aisées la distinction des divers sucres aujourd'hui connus et la découverte des sucres inconnus, je crois utile de résumer ici les propriétés distinctives les plus essentielles du sucre de canne et de ses isomères : mélitose, tréhalose, mélézitose. J'y joindrai la liste des pouvoirs rotatoires des divers glucoses.

1. Le sucre de canne est anhydre : $C^{12}H^{11}O^{11}$; il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques hémiédriques. Son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage est égal à $+73°,8$ et ne varie pas sensiblement avec la température et la durée de la dissolution, non plus que ceux des trois sucres analogues. Sous l'influence des acides minéraux étendus à 100 degrés, ce pouvoir change de signe presque immédiatement et devient égal à $-28°,0$ à la température de 14 degrés. Le pouvoir rotatoire du sucre interverti diminue rapidement avec la température, tombe à moitié à 52 degrés, devient nul à 86 degrés, puis change de signe (1).

Le sucre de canne fermente au contact de la levûre de bière en se changeant d'abord en sucre interverti. Les alcalis et le tartrate cupropotassique ne l'altèrent pas sensiblement à 100 degrés, non plus que les trois sucres analogues; les acides le changent en sucre interverti, lequel est un mélange à équivalents égaux de glucose de raisin dextrogyre, et de glucose de fruits lévogyre (2). Ces glucoses, aussi bien que ceux fournis par les trois sucres analogues au sucre de canne, sont destructibles par les alcalis et par le tartrate cupropotassique. Traité par l'acide azotique, le sucre de canne ne fournit pas d'acide mucique.

2. Le tréhalose renferme deux équivalents de cristallisation : $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$. Il cristallise en octaèdres rectangulaires assez brillants. Le pouvoir rotatoire du tréhalose anhydre est égal à $+220°$. Sous l'influence des acides à 100 degrés, il diminue très-lentement sans changer de signe, se réduit au quart environ et devient égal sensiblement à celui du glucose de raisin. Le tréhalose fermente à peine sous l'influence de la levûre; mais les acides le changent en un sucre facilement fermentescible et qui paraît unique et identique avec le glucose de raisin. Le tréhalose ne fournit pas d'acide mucique.

3. Le mélézitose anhydre répond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; cristallisé il retient de l'eau, mais s'effleurit aisément. Il se présente en petits cristaux courts et durs. Vus en masse, ces cristaux présentent une apparence opaque et farineuse. Son pouvoir rotatoire est

---

(1) Dubrunfaut, *loco citato*.

(2) Dubrunfaut,

égal à $+ 94°,1$. Sous l'influence des acides à 100 degrés, il décroît plus vite que celui du tréhalose, mais plus lentement que celui du sucre de canne, diminue presque de moitié, sans changer de signe, et devient sensiblement égal à celui du glucose de raisin. Le mélézitose fermente mal sous l'influence de la levûre; les acides le changent en un sucre facilement fermentescible qui paraît unique et identique au glucose de raisin. Le mélézitose ne fournit point d'acide mucique.

4. Le mélitose cristallisé répond à la formule $C^{12}H^{14}O^{14}$. Séché à 100 degrés, $C^{12}H^{12}O^{12}$; à 130 degrés, $C^{12}H^{11}O^{11}$; mais à la dernière température il commence à s'altérer. Il cristallise en aiguilles entrelacées, d'une extrême ténuité, tendres, et d'apparence opaque. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ est égal à $+ 102$ degrés. Sous l'influence de l'acide sulfurique, il diminue des $\frac{2}{5}$ de sa valeur, sans changer de signe. Le mélitose fermente directement au contact de la levûre, mais il ne fermente que par moitié, l'autre moitié demeurant à l'état d'eucalyne, corps isomérique avec le glucose, mais non fermentescible. Sous l'influence des acides à 100 degrés, le mélitose est changé rapidement en un mélange à équivalents égaux de deux matières sucrées isomères, l'une fermentescible et analogue au glucose; l'autre non fermentescible, c'est l'eucalyne. Ces deux matières sucrées présentent, vis-à-vis des alcalis, du tartrate cupropotassique, etc., les réactions générales des glucoses. Le mélitose traité par l'acide azotique fournit de l'acide mucique.

Les divers glucoses sont destructibles à 100 degrés par les alcalis et par le tartrate cupropotassique. Je rapporterai leurs pouvoirs rotatoires à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

5. Le sucre de lait ou lactose, $C^{12}H^{11}O^{11} + HO$, possède un pouvoir égal à $+ 56°,4$. Ce nombre exprime le pouvoir définitif, très-inférieur à celui que la dissolution possède au premier moment. Sous l'influence des acides, il augmente d'un tiers sans changer de signe, par suite du changement du lactose en glucose lactique. Le lactose n'est point directement fermentescible, mais le devient

après avoir subi l'action des acides. Il fournit de l'acide mucique.

6. Le glucose lactique, probablement identique avec le glucose de gomme, possède un pouvoir égal à + 83°,3 ; ce pouvoir, d'abord plus considérable, ne devient constant qu'au bout de quelques heures de dissolution. Ce glucose fermente directement comme tous les glucoses qui vont suivre. Il est le seul qui forme de l'acide mucique.

7. Le glucose de raisin, $C^{12} H^{12} O^{12} + 2 HO$, possède un pouvoir égal à + 57°,4. Au premier moment de la dissolution, cette valeur est presque double, mais diminue graduellement jusqu'à cette limite, elle varie peu sous l'influence de la température.

8. Le glucose de malt, formé par l'action de la diastase sur l'amidon, possède un pouvoir dextrogyre triple de celui du glucose de raisin et constant dès le premier moment de la dissolution. Les acides étendus changent le glucose de malt en glucose de raisin.

Le glucose de ligneux, encore peu connu, paraît distinct de tous les autres.

9. Le glucose de fruits, contenu dans le sucre de canne interverti et dans la plupart des sucres de fruits acides, est incristallisable, tandis que les autres glucoses cités jusqu'ici cristallisent. Son pouvoir rotatoire est égal à — 106° à 14 degrés et diminue rapidement avec l'élévation de la température, ce qui le distingue de tous les autres sucres connus. A 90 degrés, ce pouvoir est réduit à moitié. Cette propriété se retrouve dans le sucre de canne interverti qui renferme moitié de son poids de glucose de fruits.

10. Un glucose inactif et incristallisable paraît se produire aux dépens du sucre de canne maintenu à 160 degrés pendant quelque temps. Ce glucose a été seulement signalé : il est fermentescible.

Enfin on peut rapprocher des glucoses trois substances isomériques aptes à réduire le tartrate cupropotassique et destructibles par les alcalis :

11. L'eucalyne, $C^{12} H^{12} O^{12}$, incristallisable, non fermentescible, déviant de + 50° environ ;

12. La sorbine, $C^{12} H^{12} O^{12}$, cristallisée en octaèdres rectangulaires, douée d'un pouvoir égal à — 46°,9, lequel varie peu ou

point sous l'influence de la température et de la durée de la dissolution : elle n'est point fermentescible, ni modifiée par les acides étendus ;

15. Un corps cristallisable, $C^{12}H^{12}O^{12} + 3HO$, obtenu par le dédoublement du quercitrin : il ne possède pas de pouvoir rotatoire ; on ne sait pas s'il est fermentescible.

L'inosite, $C^{12}H^{12}O^{22} + 4HO$, principe cristallisé analogue par sa composition aux sucres précédents, est en réalité beaucoup plus stable et doit être rapprochée du groupe des matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène. Elle ne fermente pas et n'a point de pouvoir rotatoire.

L'étude des diverses matières sucrées met en évidence un certain nombre de relations d'isomérie extrêmement remarquables entre la composition de ces divers principes, si analogues les uns aux autres par leurs réactions générales et par les fonctions chimiques qui les caractérisent.

En effet, ils répondent à quatre types généraux qui les comprennent à peu près tous, et trois de ces types embrassent un certain nombre de corps isomères : deux renferment un excès d'hydrogène et se rapportent aux substances les plus stables :

$C^6H^8O^6$, glycérine.

$C^6H^7O^6 = C^6H^6O^5$, HO mannite et dulcine ; desquelles dérivent par déshydratation la mannitane et la dulcinane, isomères avec la pinite et la quercite, $C^6H^6O^5$.

2. $C^6H^6O^6 = C^{12}H^{12}O^{12}$, glucoses divers ; sorbine, eucalyne, inosite.

$C^{12}H^{11}O^{11}$, sucre de canne et ses isomères.

L'isomérie n'existe pas seulement entre les principes sucrés eux-mêmes, elle se poursuit jusque dans leurs dérivés ; c'est ainsi que la mannitane, la dulcinane, la pinite et la quercite, en s'unissant avec les acides, forment quatre sé-

ries parallèles de dérivés isomériques, aussi nombreux dans chacune de ces séries que les corps gras neutres naturels et artificiels qui dérivent de la glycérine. Tous ces composés isomères sont tellement semblables, qu'on pourrait les confondre; mais ils se distinguent essentiellement par la nature des principes sucrés qui ont concouru à leur formation et qu'ils sont aptes à régénérer. Des relations isomériques analogues existent probablement entre les divers composés, semblables aux corps gras neutres, qui résultent de l'union des acides avec les sucres proprement dits.

Ces relations entre des substances naturelles aussi importantes méritent d'attirer l'attention, surtout au point de vue synthétique : ils prouvent en effet que la formation artificielle des sucres proprement dits, celle du sucre de canne par exemple, est un problème plus compliqué qu'on ne l'a cru d'abord, tant qu'aucun sucre isomérique n'a été connu. En effet, les procédés par lesquels un tel sucre pourrait être produit, à moins qu'ils ne soient découverts au hasard et par accident, doivent reposer sur l'étude comparée de ces diverses substances isomériques et fournir le principe général de leur formation.

Un tel résultat n'est point sans doute inaccessible à nos méthodes d'investigation. En effet, si l'on ne sait point en général transformer un principe sucré quelconque dans ses isomères, on a déjà résolu ce problème dans plusieurs cas particuliers. C'est ainsi que l'on peut former artificiellement le glucose de raisin, soit avec le glucose de malt, soit avec le sucre de canne, le tréhalose et le mélézitose, qui n'en diffèrent que par les éléments de l'eau. Le glucose de fruits lévogyre peut également être produit par voie artificielle au moyen du sucre de canne, et le glucose lactique résulte de l'action des acides sur le sucre de lait. Si l'on ne sait point revenir dans ces divers cas d'un sucre modifié au sucre primitif, la transformation des sucres en mannite et en glycérine et celle de la mannite et de la glycérine

en un sucre véritable (1) offrent cependant un premier exemple de ces réactions inverses et réciproques opérées sur les matières sucrées. Pour aborder le problème d'une manière plus étendue, il suffira sans doute de poursuivre l'étude des principes sucrés naturels, et d'approfondir les recherches relatives aux transformations isomériques des sucres et des autres substances organiques. Par là on arrivera à prévoir le nombre et la nature des corps isomères, et à déterminer les lois générales de leur production artificielle.

RECHERCHES SUR LE MÉTAMORPHISME DES ROCHES ÉRUPTIVES;

Par M. DELESSE (2).

Lorsqu'une roche éruptive ne passe pas d'une manière insensible à la roche encaissante, elle forme un filon, un amas, un massif, une nappe, une coulée. Il est alors facile de constater qu'elle n'est pas entièrement uniforme et que près de ses bords elle a éprouvé ce que l'on appelle un métamorphisme.

Ce métamorphisme résulte d'actions moléculaires qui s'exercent dans la roche éruptive et de la réaction mutuelle des deux roches en présence. Ses causes sont très-complexes, mais il peut être étudié indépendamment de toute recherche théorique.

Considérons seulement trois grandes classes de roches, les laves, les roches trappéennes et les roches granitiques. Si, pour une même roche éruptive, nous comparons le centre avec les bords, nous reconnaîtrons des modifications dans sa structure et dans sa composition.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 369 (1857).

(2) *Voir* pour plus de détails : *Métamorphisme des roches*. Dalmont, quai des Grands-Augustins, 49.

Le plus souvent ces modifications ne s'étendent pas au delà de quelques décimètres.

Elles sont surtout bien sensibles pour les filons peu puissants.

Elles paraissent généralement avoir affecté plus fortement les laves et les roches trappéennes que les roches granitiques.

Près des bords d'un filon, la structure de séparation devient schistoïde, prismatique, quelquefois bréchiforme. La structure d'agrégation devient moins cristalline ; elle est alors grenue, adelogène et même vitreuse. Dans quelques cas, elle est globuleuse, amygdalaire ou argileuse.

Il était nécessaire de soumettre la roche éruptive à des essais comparatifs, afin de définir son métamorphisme : j'ai donc considéré successivement des roches appartenant aux trois classes qui ont été distinguées ; j'en ai pris deux échantillons sur une même perpendiculaire à la surface de contact : le premier I, qui pouvait être considéré comme normal, se trouvait vers le centre ou bien à une certaine distance de la roche encaissante ; le second II était, au contraire, vers les bords et le plus souvent au contact immédiat.

La densité de ces deux échantillons a d'abord été déterminée, ainsi que leur quantité d'eau et d'acide carbonique. On a calculé ensuite la variation de densité en prenant la différence entre la densité du centre et des bords et en divisant cette différence par la densité du centre.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant dans lequel les roches sont classées par familles et ordonnées par rapport à leur variation de densité.

NUMÉROS D'ORDRE	ROCHE ÉRUPTIVE.						
	NATURE.	MODE DE GISEMENT.	DENSITÉ. I. Centre.	DENSITÉ. II. Bords.	VARIAT. de densité.	EAU. I Centre.	B[illegible]
	LAVES.						
1	Lave	Coulée	2,859	2,250	21,30	"	
2	Lave	Coulée	2,792	2,767	0,89	"	
3	Amphigénite	Filon	2,500	2,548	−1,90	"	
4	Dolérite avec amphigène.	Filon de 0m,65	2,740	2,710	1,10	2,35	
5	Dolérite avec péridot	Massif	2,817	2,621	6,96	0,75	
6	Trachyte	Filon	2,759	2,688	2,57	2,62	
	ROCHES TRAPPÉENNES.						
7	Basalte	Nappe, bord infér.	2,990	3,035	−1,51	1,35	
8	Basalte	Filon	2,837	2,751	3,03	6,00	
9	Dolérite	Nappe puissante, bord inférieur	2,751	2,778	−0,98	3,46	
10	Dolérite	Id.	2,751	2,769	−0,65	3,46	
11	Mélaphyre	Amas	2,829	2,878	−1,73	2,30	
12	Hypérite	Massif	2,903	3,115	−7,31	1,20	
13	Hypérite	Massif	2,903	2,667	8,13	1,20	
14	Diorite	Filon de 6 mètres.	2,919	2,829	3,08	1,70	
15	Greenstone	Filon de 0m,30	2,937	2,799	4,70	1,55	
16	Trapp	Nappe, bord sup.	2,685	2,714	−1,08	4,50	
17	Id	Nappe	2,721	2,736	−0,55	4,70	
18	Id	Filon de 1 mètre, bord inférieur	2,817	2,778	1,38	1,35	
19	Id	Filon de 1 mètre	2,817	2,739	2,77	1,35	
20	Id	Id	2,817	2,585	8,23	1,35	
21	Id	Nappe, bord infér.	2,797	2,774	0,82	2,65	
22	Id	Nappe, bord sup.	2,797	2,667	4,64	2,65	
23	Id	Filon de 4m,50	2,742	2,586	5,69	3,50	
24	Id	Amas de 83m h.	2,874	2,677	6,85	1,75	
25	Id	Amas, bord infér.	2,933	2,721	7,23	3,40	
26	Id	Nappe, bord infer.	2,817	2,584	8,27	1,95	
27	Id	Filon	2,972	2,706	8,95	1,25	
28	Id	Filon	2,809	2,478	11,78	1,70	
29	Id	Filon	2,809	2,367	15,74	1,70	
30	Trapp résineux	Filon de 0m,20	2,649	2,714	−2,45	3,85	
31	Rétinite	Amas puissant	2,532	2,548	−0,63	1,65	
32	Rétinite	Filon	1,250	1,223	2,16	4,30	
	ROCHES GRANITIQUES.						
33	Minette	Filon de 2 mètres.	2,581	2,667	−3,33	2,70	
34	Id	Filon	2,532	2,594	−2,45	5,70	
35	Id	Filon	2,532	2,579	−1,86	"	
36	Id	Filon de 14m,00	2,740	2,770	−1,09	2,50	
37	Id	Filon de 1m,00	2,591	2,564	1,04	1,25	
38	Id	Filon de 0m,80	2,677	2,649	1,04	4,35	
39	Id	Filon de 5m,80	2,692	2,650	1,56	1,25	
40	Id	Filon de 6m,00	2,759	2,642	4,24	3,30	
41	Porphyre	Amas, bord infér.	2,581	2,837	−9,92	2,25	
42	Id	Amas, bord infér.	2,558	2,594	−1,41	1,00	
43	Id	Filon puissant	2,494	2,516	−0,88	2,75	
44	Id	Filon de 1 mètre	2,667	2,675	−0,29	1,25	
45	Id	Filon	2,513	2,484	1,16	4,43	
46	Id	Filon puissant	2,642	2,597	1,70	11,40	
47	Porphyre (Elvan)	Filon	2,618	2,472	5,58	1,20	
48	Pétrosilex	Veines	2,600	2,622	−0,85	"	
49	Granite	Massif	2,580	2,656	−2,95	1,65	
50	Id	Filon	2,650	2,608	1,58	0,85	
51	Id	Énorme massif	2,608	2,570	1,46	1,10	
52	Id	Id	2,693	2,652	1,52	3,25	
53	Id	Id	2,667	2,596	2,66	2,05	

…ENCE s …tité …n.	ACIDE CARBONIQUE. I. Centre.	II. Bords.	DIFFÉR. dans la quantité d'acide carbonique.	ROCHE ENCAISSANTE. NATURE.	LOCALITÉ.
"	"	"	"	Atmosphère.	Gravenoire.
"	"	"	"	Lave.	Niedermendig.
,35	"	"	"	Amphigénite celluleuse.	Somma.
,15	"	"	"	Amphigénite celluleuse.	Somma.
,90	0,50	0,15	0,35	Argile.	Ile Cyclope.
,38	"	"	"	Dolérite hydratée.	Monte-Venda.
,15	"	0,65	— 0,65	Tuf palagonitique.	Islande.
,40	0,50	0,10	0,40	Granite.	Schneegrube.
,54	1,79	4,10	— 2,31	Grès.	Salisbury-Craig.
,90	1,79	10,39	— 8,60	Grès.	Salisbury-Craig.
,25	0,45	0,80	— 0,35	Calcaire grenu.	Val de Rif.
,59	"	0.55	— 0,55	Calcaire saccharoïde avec bru-	Predazzo.
,90	"	"	"	cite.	
,40	0,25	"	0,25	Granite.	La Greneille.
,30	6,75	7,15	— 0,40	Schiste argileux.	Annalong.
,20	4,75	9,80	— 5,05	Grès.	Newhaven.
,10	7,80	10,90	— 3,10	Schiste.	Leith.
,30	12,65	12,35	0,30	Dolérite.	Salisbury-Craig.
,80	12,65	7,50	5,15	Dolérite.	Salisbury-Craig.
,90	12,65	7,35	5,30	Dolérite.	Salisbury-Craig.
,55	9,85	15,75	— 5,90	Grès.	Burntisland.
,95	9,85	11,15	— 1,30	Grès	Burntisland.
,80	0,75	2,40	— 1,65	Marne très-argileuse.	Springfield.
,90	1,20	0,70	0,50	Grès calcaire.	Stirling.
,30	0,10	11,50	—11,40	Grès calcaire.	Hartfort.
,50	0,50	1,90	— 1,40	Grès calcaire.	Saint-Leonhard.
,30	"	"	"	Granite.	Saint-Malo.
,05	1,05	0,70	0,35	Houille.	Bolam.
,65	1,05	0,25	0,80	Grès houiller.	Bolam.
,35	"	"	"	Dolérite.	Ile Lamlash.
,10	"	"	"	Grès rouge.	Ile d'Arran.
,00	"	"	"	Conglomérat trachytique.	Lioran (Cantal).
,68	1,75	0,25	1,50	Granite.	Ranfaing.
,50	0,50	0,50	0,00	Schiste argileux.	Chessy.
,75	"	0,05	— 0,05	Schiste argileux.	Chessy.
,65	"	0,60	— 0,60	Granite.	Saint-Amé.
,00	2,50	0,50	2,00	Granite syénitique.	Ballon d'Alsace.
,35	2,25	1,15	1,10	Granite.	La Roche-Gauthier.
,00	"	"	"	Granite.	Rochesson.
,45	1,35	"	1,35	Granite.	Remiremont.
,25	0,75	0,35	0,40	Grès rouge.	Rue Varey.
,20	"	"	"	Brèche feldspathique.	La Claquette.
,50	0,60	0,25	0,35	Grès rouge.	Baie de Brodick.
,75	1,00	1,00	0,00	Granite.	Le Bouchot.
,92	0,20	2,70	— 2,50	Trachyte.	Karatova.
,40	1,50	0,60	0,90	Granite.	Le Saut de la Cuve.
,05	"	"	"	Schiste (killas).	Penzance.
,65	"	"	"	Calcaire blanc très-cristallin.	Saint-Philippe.
,64	1,20	3,71	— 2,51	Calcaire blanc très-cristallin.	Le Chippal.
,00	"	"	"	Gneiss.	Gherlena.
40	"	"	"	Hornfels.	Hartz.
23	2,25	4,50	— 2,25	Schiste argileux calcaire	Peorois.
55	1,87	"	1,87	Grès.	Touron.

Un coup d'œil jeté sur ce tableau fait voir tout de suite comment la densité d'une roche éruptive varie près de son contact avec diverses roches encaissantes.

Cette densité est généralement plus petite vers les bords que dans le centre.

Pour les laves, pour les roches trappéennes et surtout pour les roches granitiques, sa diminution reste ordinairement inférieure à quelques centièmes.

Les roches trappéennes sont celles pour lesquelles la diminution de densité est la plus grande, car elle dépasse quelquefois 15 pour 100.

C'est dans les roches granitiques que la densité varie de la manière la plus irrégulière; il arrive assez souvent qu'elle est plus grande vers les bords.

J'ai d'ailleurs constaté antérieurement que dans les roches granitiques formant comme le Mont-Blanc et le Ballon d'Alsace de grands massifs cristallins, la densité augmente également vers les bords.

— Recherchons maintenant comment varie la composition d'une roche éruptive. Si l'on considère d'abord la quantité d'eau, le tableau précédent met immédiatement en évidence une loi très-remarquable.

En effet, dans une même roche éruptive, la quantité d'eau varie en sens inverse de la densité ; elle est plus grande vers les bords du filon que dans le centre. L'augmentation atteint souvent plusieurs centièmes; elle peut même s'élever à 12 centièmes. La loi se vérifie quelle que soit la puissance ou l'inclinaison du filon, et même lorsqu'il est très-petit ou lorsqu'il est horizontal. Elle est générale dans les roches trappéennes et granitiques ; elle s'observe encore dans les roches vitreuses comme le rétinite et le plus souvent même dans les laves.

Les exceptions à cette loi sont rares et elles peuvent s'expliquer facilement par des différences dans l'état de composition, ainsi que par la difficulté de recueillir des échantillons d'une même roche éruptive qui soient parfaitement comparables.

L'influence exercée sur la roche éruptive par la roche encaissante est d'ailleurs bien évidente ; car le tableau précédent nous montre que l'augmentation dans la quantité d'eau est surtout très-grande lorsque la roche encaissante est calcaire (Numéros 12, 13, 24, 48, 49).

J'insisterai d'une manière toute spéciale sur la présence de l'eau dans les laves et dans les roches volcaniques dont l'origine ignée ne saurait être contestée.

Les volcans actuels nous apprennent bien que ces roches dégagent de l'eau au moment de leur éruption et de leur cristallisation ; mais on voit qu'elles peuvent en renfermer aussi lorsque leur solidification est complète (Numéros 4, 5, 6). Quelquefois même elles en contiennent lorsqu'elles se sont répandues en coulées. Mes recherches démontrent d'ailleurs que lorsqu'une lave traverse une roche hydratée, elle se charge dans certains cas d'une quantité d'eau très-notable près des bords du filon (Numéros 5, 6). J'ajouterai que généralement cette lave prend en même temps une structure vitreuse et résineuse.

Si l'on passe à l'acide carbonique, il est facile de voir qu'il entre en proportion notable dans certaines roches éruptives et spécialement dans les roches trappéennes. Je ferai d'abord observer qu'il ne provient généralement pas de la roche encaissante ; car souvent cette dernière contient moins d'acide carbonique que la roche trappéenne qui est à son contact immédiat (Numéros 9, 10, 17, 21, 22) ; quelquefois même elle n'en contient pas du tout (Numéros 33, 37, 38, 40, 46). L'acide carbonique n'a donc pas toujours été introduit par décomposition ou par infiltration ; il me paraît même nécessaire d'admettre que c'est un élément originaire de certaines roches éruptives, telles que les roches trappéennes.

La quantité d'acide carbonique varie d'ailleurs d'une manière assez capricieuse dans une roche éruptive. Dans les roches granitiques, elle est nulle ou du moins très-

faible, et dans certains cas elle est plus petite vers les bords que dans le centre (Numéros 33, 35, 37, 38, 40, 41, 43, 46). Dans les roches trappéennes, surtout lorsqu'elles forment des nappes ou des filons presque horizontaux, c'est le plus souvent l'inverse qui a lieu (Numéros 7, 9, 10, 16, 17, 21, 22, 26).

Quand la roche encaissante est calcaire, il est d'ailleurs facile de comprendre qu'elle ait pu introduire une certaine quantité d'acide carbonique dans la partie de la roche éruptive qui se trouve à son contact ; par suite il n'est pas étonnant qu'il y ait plus d'acide carbonique près des bords (Numéros 23, 25, 26, 49, 52).

Les carbonates n'entrent le plus souvent qu'en petite quantité dans une roche éruptive ; en outre, ils disparaissent généralement quand elle commence à se décomposer : il serait donc nécessaire de multiplier les recherches précédentes sur des roches provenant de gisements très-variés, afin de reconnaître la loi d'après laquelle l'acide carbonique et les carbonates sont répartis dans une même roche éruptive.

— Pour déterminer plus complétement comment varie la composition d'une roche éruptive, il fallait avoir recours à des analyses comparatives. Je les ai exécutées dans le laboratoire de M. Hervé-Mangon et avec le concours de M. Brivet, aide du laboratoire de l'École des Ponts et Chaussées. Voici quelques-uns des résultats auxquels elles m'ont conduit.

Si dans une roche éruptive la structure a subi des métamorphoses, la composition peut quelquefois rester la même ; mais ordinairement elle est aussi modifiée. Dans certains cas cette composition est intermédiaire entre celle de la roche éruptive et celle de la roche encaissante.

Lorsque la roche éruptive est trappéenne ou granitique, il se forme fréquemment près de ses bords un hydrosilicate. Le plus souvent même cet hydrosilicate est magnésien. Il

s'observe au contact de diverses roches, mais surtout au contact du calcaire cristallin.

Les analyses suivantes permettent d'apprécier l'altération profonde qui est alors éprouvée par la roche éruptive.

I. Hypérite métamorphique formant un filon dans un marbre blanc imprégné de brucite, à Predazzo dans le Tyrol.

II. Basalte métamorphique présentant une petite ramification dans de la chaux carbonatée spathique, d'Irlande.

III. Trapp métamorphique formant la croûte extérieure d'un nodule injecté dans la craie d'Irlande.

IV. Trapp métamorphique pris à son contact avec de la craie qu'il a rendue cristalline, à Woodburn (Irlande).

	I.		II.		III.		IV.	
Silice.......	39,80		27,70		42,28		37,03	
Alumine....	15,10		11,25		9,42		14,53	
Protoxyde de fer.......	7,00		28,80		7,71		2,79	
Protoxyde de manganèse.	»		Traces.		Traces.		1,06	
Magnésie....	12,70		18,63		15,23		19,81	(Diff.)
Chaux......	19,00		2,45		9,78		5,86	
Soude....... / Potasse.....	0,80	(Diff.)	2,50	(Diff.)	2,08	(Diff.)	0,71 / 0,13	
Eau........	5,60		8,67		13,50		18,08	
	100,00		100,00		100,00		100,00	

Il est facile de voir que cet hydrosilicate magnésien diffère entièrement de la roche de laquelle il dérive. D'abord il a généralement une densité plus petite; il est moins lithoïde et plus tendre. En outre, il contient plus d'eau, plus de magnésie et au contraire moins de silice, moins d'alumine, moins d'alcalis. Il ne constitue pas ordinairement un minéral défini; on pourra le nommer *Trapp magnésien* ou *Eurite magnésienne* suivant qu'il proviendra du mé-

tamorphisme d'une roche trappéenne ou granitique.

Du reste des minéraux appartenant à un hydrosilicate magnésien défini se sont fréquemment développés à la salebande des roches éruptives; on peut citer notamment la saponite, l'écume de mer, la pyrosklérite, le mica, la serpentine, le talc, la chlorite.

Parmi les minéraux qui se montrent dans la roche éruptive près de son contact avec la roche encaissante, on doit encore signaler les carbonates et le quartz.

Divers silicates et spécialement le grenat, l'idocrase, l'épidote se sont également formés près du contact.

Enfin, lorsque la réaction entre les deux roches a été très-vive, il n'y a plus entre elles de limite nette ; il s'est établi un échange plus ou moins complet des substances et par suite des minéraux qui composent chacune d'elles.

Les minéraux des gîtes métallifères se retrouvent souvent, soit dans la roche encaissante, soit dans la roche éruptive. Ils imprègnent ces roches et tapissent leurs cavités ; ils sont surtout abondants près de leur contact. Ils se présentent d'ailleurs avec les caractères qui leur sont habituels dans les filons, et bien qu'ils aient fréquemment contribué au métamorphisme, leur présence est toujours accidentelle.

MÉMOIRE SUR LA ROTATION ÉLECTROMAGNÉTIQUE DES LIQUIDES;

PAR M. A. BERTIN.

Les recherches sur la rotation électromagnétique des liquides ont pour point de départ l'expérience faite par sir H. Davy en 1823. « Deux fils étant placés dans un bain » de mercure perpendiculairement à sa surface et dans le » circuit d'une batterie à larges plaques, si l'on approche

» le pôle d'un fort aimant soit au-dessus, soit au-dessous des » fils, le mercure se met immédiatement à tourner autour » d'eux comme axes, avec une vitesse qui augmente considérablement lorsqu'on fait agir simultanément les pôles » opposés de deux aimants, l'un au-dessus, l'autre au-» dessous de la surface. » (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome XXV, page 64.)

Cette expérience, la seule de ce genre qui soit mentionnée dans nos Traités de Physique, exige une très-forte pile, et c'est sans doute pour cette raison qu'elle n'est pas répétée. Cette difficulté cependant n'existe plus depuis le travail publié par M. Poggendorff en 1849 (*Annales de Poggendorff*, tome LXXVII, page 1). En n'opérant que sur une goutte d'environ 1 once, posée dans une verre de montre sur le pôle d'un électro-aimant, et en conduisant le courant dans cette goutte à l'aide de deux fils de platine qui la touchent au centre et sur les bords, il suffit d'un petit nombre d'éléments de Bunsen pour produire la rotation électromagnétique du mercure. M. Poggendorff a surtout étudié dans ce phénomène cette circonstance singulière, que la rotation du mercure, d'abord très-rapide, ne tarde pas à se ralentir, puis à disparaître tout à fait, au moins à la surface. Cette espèce de solidification de la couche superficielle, qui se produit plus ou moins vite suivant la nature du milieu ambiant, paraît avoir pour cause une légère oxydation.

On peut se demander si le mercure est un liquide bien choisi pour mettre en évidence les rotations électromagnétiques. Dans les expériences précédentes, le mercure n'est en effet que le véhicule de l'électricité, et c'est l'électricité seule que l'aimant tend à mouvoir. Si le liquide tourne en même temps que le courant électrique qui le traverse, ce ne peut être que par suite de l'adhérence du fluide électrique pour la matière, ou de la résistance que le conducteur oppose, résistance qui sera d'autant plus grande que le con-

ducteur sera moins parfait. En remplaçant le mercure par des liquides aqueux qui sont moins bons conducteurs, et qui, en outre, ont moins de masse, on doit donc s'attendre à produire les rotations électromagnétiques avec plus de facilité. Aussi est-ce dans cette direction qu'on a cherché tout d'abord à reproduire ces phénomènes peu de temps après l'expérience fondamentale de Davy. C'est avec des dissolutions aqueuses qu'ont opéré Schweigger en 1826 (1), Fechner en 1829, Ritchie en 1832 (2). De tous les appareils employés par ces physiciens, le plus simple est celui de Fechner (*Journal de Schweigger,* tome LVII, page 15). Il consistait en un vase annulaire en cuivre dont la partie centrale était entourée d'un anneau en zinc; de l'eau acidulée versée dans ce vase produisait un courant dirigé du zinc au cuivre ou du centre à la circonférence, et le liquide se mettait à tourner dès qu'on fixait le vase par son anneau central sur le pôle d'un aimant.

Mais en employant le vase à rotation comme source électrique, on n'obtient qu'un courant très-faible, et il est bien préférable d'emprunter l'électricité à une pile extérieure dont on conduit le courant dans le liquide. On prend alors pour électrodes deux cercles en cuivre concentriques que l'on place dans un vase quelconque au sein du liquide sur lequel on doit expérimenter. Quand on a intérêt à faire passer l'aimant à travers le vase, il faut donner à celui-ci une forme annulaire. On peut alors le construire facilement en mastiquant les deux cercles métalliques sur un anneau en bois (3); je m'en suis fabriqué un très-convenable avec

---

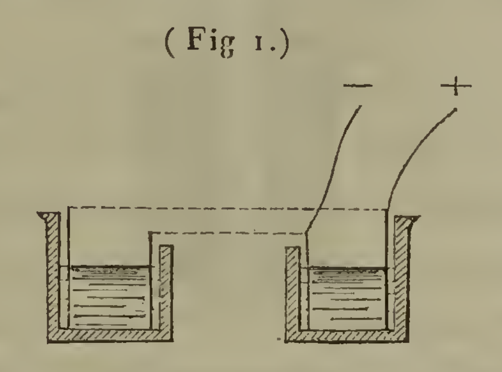
(1) *Journal de Schweigger,* tome XLVIII, page 344.

(2) *Annales de Poggendorff,* tome XXVII, page 552. — Voyez aussi dans les *Annales de Chimie et de Physique,* E. Wartmann, tome XIX, p. 394, 1847. — Jamin, tome XLIII, page 334, 1855.

(3) M. Poggendorff a déjà employé ce genre de vases annulaires, mais il ne s'en est servi que pour constater la persistance de la rotation des liquides aqueux, en opposition avec le ralentissement plus ou moins rapide de la rotation du mercure.

une de ces écritoires en faïence qui portent au centre un cylindre pour recevoir l'encrier. Ayant enlevé au burin le fond du compartiment central, j'ai eu à peu de frais un vase annulaire dans lequel j'ai placé deux bandes circulaires en cuivre, l'une contre la paroi centrale et l'autre contre la paroi extérieure. La *fig.* 1 représente la coupe de ce vase au quart de la grandeur naturelle.

(Fig 1.)

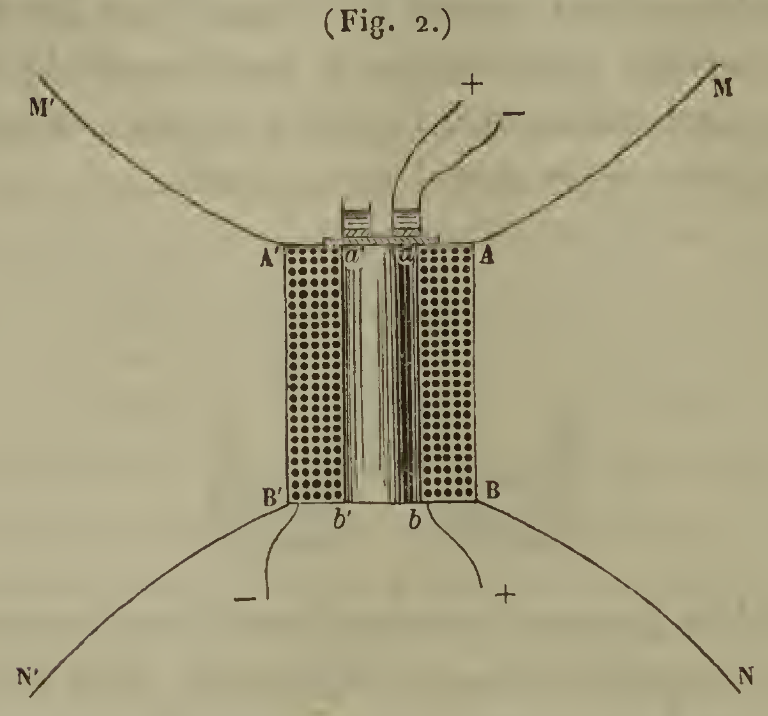


Les liquides peuvent être des dissolutions aqueuses quelconques. Cependant il est, en général, utile qu'ils soient colorés et que le dégagement des gaz par le courant soit nul ou peu abondant. Sous ce double rapport, le liquide préférable est le sulfate de cuivre : on peut rendre sa rotation plus visible en répandant du lycopode à la surface (comme le faisait déjà H. Davy).

Rien n'est, du reste, plus facile que de produire la rotation électromagnétique des liquides. Il suffit d'avoir à sa disposition des appareils qui se rencontrent dans tous les laboratoires de physique, une pile, un commutateur, des aimants, des électro-aimants et du fil de cuivre isolé pour faire des bobines. Faisons d'abord une expérience d'essai pour avoir un aperçu général des phénomènes et convenir de quelques définitions. Sur un électro-aimant vertical posons notre vase annulaire plein de sulfate de cuivre et faisons passer dans la bobine et dans le vase le courant d'une pile de 4 éléments, après avoir interposé un commutateur sur le trajet de la bobine au vase. La *fig.* 2 représente cette disposition, sauf le commutateur et la pile qui sont supprimés. Nous pourrons alors faire passer le courant dans le

liquide du centre à la circonférence, *courant centrifuge*, ou de la circonférence au centre, *courant centripète*. Dans les deux cas, la rotation se fera dans deux sens différents,

(Fig. 2.)



qu'il importe de bien définir. Convenons d'appeler *rotation droite* celle qui a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre, et *rotation gauche* celle qui a lieu en sens contraire. Nous pourrons aussi avoir à comparer le sens de la rotation du liquide au sens du courant électrique qui circule dans la bobine ou qui est supposé circuler dans l'aimant; nous appellerons alors la rotation du liquide *positive* ou *négative*, suivant qu'elle se fera dans le sens du courant moteur ou en sens contraire.

La rapidité de la rotation du liquide dépend de l'intensité du courant; mais il est inutile de l'activer outre mesure. La *fig.* 2 représente un gros électro-aimant droit ayant 21 centimètres de hauteur et 15 de diamètre, sur lequel est placé un vase annulaire de 6 centimètres de diamètre extérieur et 2 centimètres de diamètre intérieur. Or dans cet appareil le liquide fait un tour

En	20″	avec 1	élément Bunsen.
	5	2	»
	3	3	»
	2	4	»

Le mouvement n'étant pas beaucoup plus rapide avec 6 éléments, tandis que l'échauffement et la décomposition chimique augmentent notablement, arrêtons-nous au chiffre de 4 éléments, et si plus tard nous croyons devoir employer une pile plus forte, partageons-la en deux parties fort inégales, prenant deux ou trois éléments pour le liquide et gardant tout le reste pour mettre en activité l'électro-aimant.

Voilà donc notre liquide qui, placé sur le pôle de la bobine, tourne avec une vitesse d'un demi-tour par seconde; nous pourrons le déplacer, le mettre au-dessus, au-dessous, à côté, dans l'intérieur de la bobine, et nous verrons la rotation changer de sens suivant la position du vase. Si l'on éloigne le vase de l'électro-aimant, la rotation deviendra moins rapide, mais elle sera encore sensible à plus d'un demi-mètre de distance. Lorsque enfin la bobine sera trop éloignée, ou même lorsqu'elle sera supprimée, le liquide ne s'arrêtera pas pour cela : il tournera sous l'action de la terre seule (1); et dans ce cas la rotation aura lieu comme celle des conducteurs solides : elle sera *gauche* si le courant est *centrifuge*, et *droite* s'il est *centripète*.

I. — *Rotation des liquides sous l'action des aimants et des électro-aimants.*

1°. *Courants horizontaux. Aimant vertical.* — Posons le vase annulaire plein du liquide électrolysé sur un support troué et approchons-en un aimant vertical que nous tiendrons dans l'axe et au-dessous du vase : nous verrons immédiatement le liquide tourner. Montons lentement le barreau aimanté en le faisant passer par le trou central. Nous trouverons un point neutre ou une position pour laquelle la rotation n'a plus lieu. C'est à peu près quand le pôle du barreau est au niveau du liquide. Ainsi, sur un bar-

(1) Observation déjà faite par M. Poggendorff.

reau de 32 centimètres, ce point neutre est à 3 centimètres environ des extrémités; il se confond donc sensiblement avec le pôle de l'aimant. En continuant à faire monter le barreau aimanté de telle sorte que son pôle s'élève au-dessus du liquide, on voit la rotation s'établir en sens contraire; elle s'accélère jusqu'à ce que le milieu du barreau soit au niveau du liquide, puis diminue pour redevenir nulle quand le pôle inférieur arrive au même niveau. A partir de ce point, le mouvement ascensionnel de l'aimant est accompagné d'un second changement dans la rotation, qui redevient de même sens qu'au commencement. Il résulte de là que si le courant liquide était entre les pôles opposés de deux barreaux placés l'un au-dessus, l'autre au-dessous, comme dans l'expérience de Davy, les effets s'ajouteraient et la rotation n'en serait que plus rapide. Ces effets changeraient de sens si on changeait les pôles de place (1).

Pour indiquer d'un seul mot, dans tous les cas, le sens absolu de la rotation, il faut le comparer au sens du courant qui produit l'aimantation. Rappelons-nous qu'un aimant vertical qui a son pôle austral en haut est assimilable à une bobine dans laquelle la circulation du courant se fait en sens contraire du mouvement des aiguilles d'une montre, et doit, par conséquent, être appelée *gauche* d'après notre définition. Or un pareil aimant, placé sur l'axe du vase annulaire et agissant sur un courant *centrifuge*, lui imprime une rotation *gauche* si ce courant est entre les pôles, et *droite* s'il est en dehors. Nous pouvons donc dire que la rotation du courant *centrifuge* est *positive* s'il est *entre* les pôles de l'aimant, et *négative* s'il est *en dehors*, soit au-dessus, soit au-dessous. Le courant *centripète* tourne *en sens contraire* du premier.

Cette loi est tout à fait applicable au cas où l'aimant glis-

(1) Ces faits ont déjà été observés par M. Poggendorff. Ils se rattachent intimement aux expériences déjà anciennes de M. Boisgiraud.

serait verticalement, non plus à travers le trou central, mais contre un point quelconque de la paroi externe du vase.

Quand l'aimant monte verticalement à côté du vase, à une distance plus ou moins grande, le changement de sens se produit encore; mais c'est avant que le pôle de l'aimant soit au niveau du liquide. Il y a donc sur chaque verticale un *point neutre*, où le pôle de l'aimant doit se trouver placé pour que l'action soit nulle; ou, en d'autres termes, il existe tout autour de l'aimant une *surface neutre* à deux nappes, passant par ses pôles, et qui jouit de cette propriété que l'aimant n'agit pas sur un petit courant horizontal placé sur cette surface, tandis qu'il agit en sens contraire sur les courants placés de part et d'autre. Cette surface est évidemment de révolution autour de l'aimant, et il suffit d'en déterminer la génératrice ou la *ligne neutre*.

Pour trouver expérimentalement cette *ligne neutre*, j'ai fait passer l'aimant vertical par un trou percé dans une table, et, à partir de ce trou, j'ai tracé sur la table une ligne droite divisée en millimètres, sur laquelle je pouvais faire glisser le vase contenant le liquide. J'ai d'abord mis le vase contre le barreau aimanté; puis, ayant fixé le barreau par-dessous la table dans une position telle, que la rotation fût nulle, j'ai reconnu le pôle ou l'origine de la ligne neutre. Ensuite, à l'aide de planchettes d'épaisseurs connues, j'élevais successivement le vase au-dessus du pôle; je l'en écartais sur la division horizontale pour retrouver le point neutre correspondant à cette hauteur. J'espérais ainsi tracer la ligne neutre par points et en déterminer successivement les coordonnées; mais malheureusement l'action magnétique était trop faible, et, malgré l'emploi d'un très-petit vase, la position où s'effectuait le changement de sens ne pouvait se déterminer avec précision. Cependant cette expérience m'a suffi pour reconnaître que la ligne neutre était courbe et convexe vers l'aimant. J'ai cherché alors à la dé-

terminer plus exactement en faisant agir sur le courant liquide un aimant très-énergique, c'est-à-dire un électro-aimant.

Il est facile de s'assurer que les solénoïdes ou les bobines de petit diamètre agissent comme les aimants, avec cette différence toutefois qu'elles ont leurs pôles juste à leurs extrémités. L'action des petites bobines est très-faible, mais on l'augmente considérablement en y introduisant un noyau de fer doux; on les transforme ainsi en électro-aimants qu'on peut alors substituer aux barreaux aimantés des expériences précédentes. Si l'on emploie une grosse bobine du genre de celles qui servent aux expériences d'induction, l'action électromagnétique est très-énergique; elle reste sensible à de grandes distances, et l'on peut déterminer les points neutres avec assez de précision par la méthode indiquée plus haut (1). Les hauteurs du liquide au-dessus de la base supérieure de la bobine étant données, voici ses distances horizontales au bord de la bobine lorsque la rotation n'a plus lieu :

---

(1) Il ne faut pas s'attendre à voir le liquide rester immobile quand il est placé sur la ligne neutre. La couche liquide traversée par le courant ayant une largeur de 2 centimètres, quand elle est à cheval sur la ligne neutre, la partie qui est à droite et celle qui est à gauche doivent prendre des rotations contraires. Aussi voit-on dans ce cas le liquide tourner en sens contraire au centre du vase et à la circonférence. Pour déterminer l'ordonnée de la ligne neutre, je mettais le vase successivement dans deux positions où les rotations changeaient de sens : ces deux positions ne différaient pas en général de plus de 1 centimètre. La moyenne me faisait connaître le point neutre à 1 centimètre près.

Distance verticale du liquide à la base de la bobine.	Distance horizontale du liquide au bord de la bobine.
x	y
0^{mm}	0^{mm}
12	20
26	50
35	70
50	100
72	130
108	160
135	200

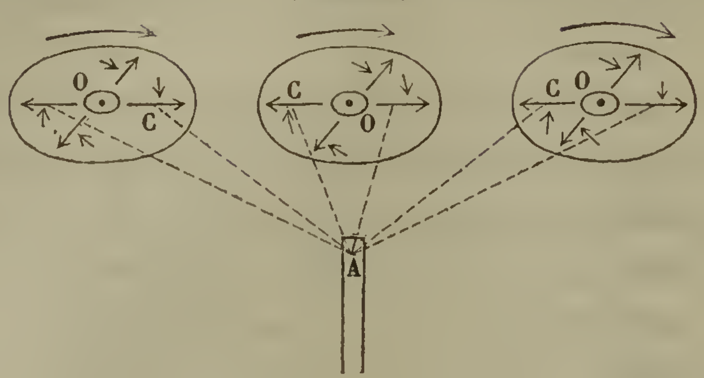
La *fig.* 2 représente, à l'échelle d'un dixième, la bobine et le vase dont je me suis servi en même temps que la ligne neutre tracée avec les coordonnées précédentes : cette ligne rappelle par sa forme une hyperbole montée sur l'axe de l'électro-aimant. Nous pouvons maintenant énoncer bien simplement la loi générale de ces phénomènes.

Un aimant ou un électro-aimant vertical communique à un courant *centrifuge* horizontal une rotation qui est *positive* si le courant est *entre* les deux branches de la ligne neutre (ou dans l'espace MABN), et *négative* s'il est *en dehors* (c'est-à-dire dans l'espace MAA'M' ou dans l'espace MBB'N'). Pour le courant *centripète*, l'action serait de sens *contraire*.

Théorie. — La théorie explique ces phénomènes dans leurs moindres détails. Rappelons-nous que quand un aimant agit sur un courant rectiligne, chacun de ses pôles exerce une action perpendiculaire au plan qui passe par ce courant et par le pôle, et que cette force pousse le courant vers sa *droite* si le pôle est *austral*, et vers sa *gauche* si le pôle est *boréal;* la droite et la gauche du courant étant toujours la droite et la gauche d'un petit personnage qui, couché dans le sens du flux électrique, regarderait le pôle qui agit sur lui. Cela posé, considérons un pôle *austral* situé *au-dessous* d'un système de vases annulaires contenant des liquides qui seraient traversés suivant chaque rayon

par des courants *centrifuges*, *fig.* 3. En appliquant les

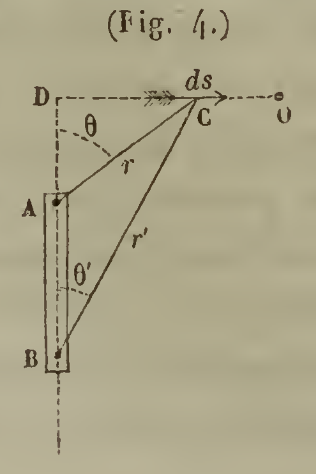
(Fig. 3)



principes précédents, on voit immédiatement que chaque courant qui rayonne dans le liquide du centre à la circonférence est poussé vers sa droite par une force qui lui est perpendiculaire, et que par conséquent toute la masse du liquide tournera à *droite* : elle tournerait à *gauche* si le courant était *centripète*. L'effet serait *contraire* si le pôle de l'aimant était *boréal* au lieu d'être austral, ou si le pôle, tout en restant *austral*, passait *au-dessus* du courant. Ainsi deux pôles opposés exercent des actions de même sens lorsqu'ils sont l'un au-dessus, l'autre au-dessous du liquide, tandis que ces actions sont de sens contraire si les deux pôles sont du même côté.

Le sens de la rotation étant le même pour toutes les molécules liquides, il suffit pour le déterminer de considérer l'action de l'aimant sur une quelconque d'entre elles, par exemple sur une de celles qui sont contenues dans le plan vertical passant par l'aimant AB et par le centre O du vase à rotation, *fig.* 3 et 4. Dans ce cas l'action de l'aimant se

(Fig. 4.)



réduit à deux forces perpendiculaires au plan ACB. La première A, émanée du pôle austral, a pour expression, d'après Ampère :

$$A = mids \frac{\sin ACD}{r^2} = mids \frac{\cos \theta}{r^2},$$

en appelant

m l'intensité magnétique du pôle austral; — *m* sera celle du pôle boréal;

i l'intensité du courant;

ds l'élément du courant dirigé suivant le rayon du vase;

r la distance AC du pôle au milieu de l'élément;

θ l'angle de AC avec l'axe de l'aimant prolongé du côté du pôle austral.

Pour interpréter facilement les signes des résultats, convenons de prendre *ds positif* si le courant est *centripète* et *négatif* s'il est *centrifuge*. Le signe de A dépendra encore de *cos* θ. Dans le cas de la *fig.* 4, par exemple, on voit facilement d'une part que A est positif, et d'autre part que le courant centripète *ds* tend à tourner à *gauche* autour du point O; mais comme l'aimant avec son pôle austral en haut est assimilable à un courant *gauche*, la rotation produite par le pôle austral est *positive*. Ainsi le signe *positif* de la force indique une rotation *positive*, et le signe *négatif* une rotation *négative*. Ces dénominations ne caractérisent du reste que le sens relatif et non le sens absolu des rotations : une rotation *positive* produite par un aimant vertical est une rotation *gauche* si le pôle austral de l'aimant est en haut, elle serait *droite* si le même aimant avait son pôle austral en bas.

Ces remarques sont applicables à l'action du pôle boréal :

$$B = - mids \frac{\cos \theta'}{r^2},$$

et à l'action totale de l'aimant, qui est A — B ou

$$F = mids\left(\frac{\cos\theta}{r^2} - \frac{\cos\theta'}{r'^2}\right).$$

Cette formule comprend tous les résultats de l'expérience :

1°. *Si le courant est entre les pôles*, l'angle θ est toujours obtus, tandis que θ' est aigu, la quantité comprise entre parenthèses est donc toujours négative et la force F de signe contraire à ds. Ainsi le courant liquide étant placé entre les deux pôles de l'aimant, la rotation sera

négative s'il est *centripète*,
positive s'il est *centrifuge*.

L'action de l'aimant ne pourra jamais être nulle dans ce cas. Elle atteindra son maximum pour $\theta = \theta'$, ou quand le courant sera à égale distance des deux pôles. Le calcul de ce maximum ne présentant pas de difficulté, je ne le donnerai pas.

2°. *Si le courant est au-dessus ou au-dessous des deux pôles*, les angles θ et θ' sont tous deux aigus ou tous deux obtus, suivant que le pôle austral est le plus voisin du liquide ou qu'il en est le plus éloigné. Dans les deux cas, la parenthèse renferme toujours deux termes de signes contraires : elle peut donc être positive ou négative, et elle sera nulle si

$$\frac{\cos\theta}{r^2} = \frac{\cos\theta'}{r'^2}.$$

Cette équation est donc celle de la ligne neutre. En désignant par x la distance verticale AD du courant au pôle austral de l'aimant, et par l la longueur AB de l'aimant, cette équation devient

$$\frac{r'}{r} = \sqrt[3]{1 + \frac{l}{x}}.$$

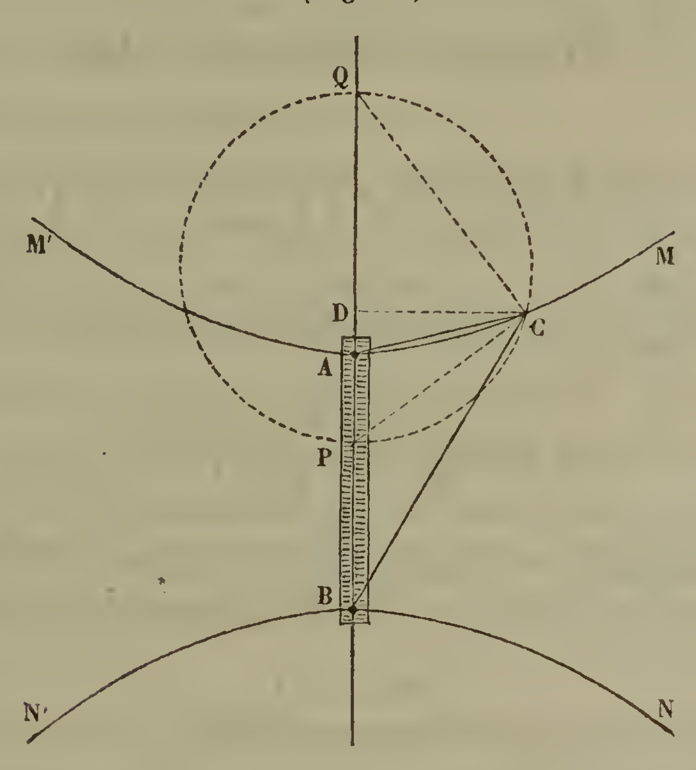
En rapportant la courbe à deux axes rectangulaires passant

par le pôle A, et dont l'un se confondrait avec l'axe de l'aimant, on pourrait exprimer r' et r en fonction des coordonnées du point C, et on serait ainsi conduit à une équation du sixième degré. Mais on peut construire cette courbe plus simplement de la manière suivante :

Soit C un point de la ligne neutre, *fig.* 5. Nous connaissons le rapport

$$\frac{BC}{AC} = \frac{r'}{r} = \sqrt[3]{1 + \frac{l}{x}}.$$

(Fig. 5.)



Nous rappelant les propriétés de la bissectrice, nous mènerons dans le triangle ACB les deux bissectrices des angles en C, savoir CP et sa perpendiculaire CQ, et nous aurons

$$\frac{BP}{AP} = \frac{BQ}{AQ} = \frac{BC}{AC} = \frac{r'}{r} = \sqrt[3]{1 + \frac{l}{x}}.$$

D'après cela donnons-nous $x = AD$ arbitrairement, le radical sera immédiatement connu, ce sera un nombre n,

$$n = \sqrt[3]{1 + \frac{l}{x}}.$$

Si nous cherchons sur l'axe de l'aimant deux points P et Q dont les distances aux pôles B et A soient entre elles dans ce rapport connu n, le point C de la ligne neutre sera le sommet d'un triangle rectangle qui aurait pour hypoténuse PQ et dont le sommet serait sur l'ordonnée du point D. Il sera donc au point de rencontre de cette ordonnée avec le cercle décrit sur PQ comme diamètre.

Cette construction géométrique suffirait pour tracer la courbe; mais elle peut aussi conduire à un moyen simple d'en calculer les coordonnées. Il suffit de remarquer que

$$\overline{CD}^2 = (AP + AD)\ (AQ - AD)$$

ou

$$y^2 = \left(\frac{l}{n+1} + x\right)\left(\frac{l}{n-1} - x\right).$$

Si on pose $\frac{l}{x} = m$, cette expression devient

$$y = x\sqrt{\frac{(m+1)^2 - n^2}{n^2 - 1}}.$$

Avec une table des carrés et des cubes, le calcul de cette formule marche très-vite, et voici les résultats qu'il donne :

Pour $l = 1$	
$x =$	$y =$
1	2,02
1/2	1,27
1/3	0,99
1/5	0,75
1/10	0,54
1/20	0,40
1/50	0,28
1/100	0,22
0	0

La courbe de la *fig.* 5 est tracée d'après ces données.

Elle passe par les pôles et rappelle par sa forme une hyperbole montée sur l'axe de l'aimant. Si on la compare à celle de la *fig.* 2, qui a été tracée à la même échelle, on voit au premier coup d'œil qu'il y a une assez grande ressemblance entre ces deux courbes, et c'est tout ce qu'on pouvait espérer, puisque l'une est théorique et se rapporte à un aimant linéaire, tandis que l'autre est expérimentale et se rapporte à un électro-aimant très-épais (1).

La ligne neutre une fois tracée, notre théorie nous conduit à la loi déjà trouvée expérimentalement: la rotation du courant *centrifuge* est *positive entre* les deux branches de la ligne neutre et *négative en dehors :* le *contraire* a lieu pour le courant *centripète*.

2°. *Courants horizontaux. Aimant horizontal.* — Au lieu de faire monter l'aimant devant le liquide, nous pouvons le déplacer horizontalement. L'expérience nous fera reconnaître immédiatement l'existence de deux plans neutres. L'un est le plan de niveau du liquide : quand l'aimant est dans ce plan, le liquide ne tourne pas. L'autre est le plan normal à l'aimant mené par son milieu : quand le liquide est dans ce plan, il reste immobile. De part et d'autre de ces deux plans neutres les rotations se font en sens contraire.

Ces phénomènes s'expliquent très-facilement. Ainsi le vase ayant son centre en O, et l'aimant se mouvant horizontalement dans un plan vertical qui contient le point O,

---

(1) M. Poggendorff a donné aussi à la fin de son Mémoire la formule qui représente l'action d'un aimant vertical sur un élément de courant horizontal ; mais pour la simplifier il a supposé que le courant était très-loin de l'aimant, et il trouve alors que l'action est nulle lorsque la ligne, qui joint le courant au milieu de l'aimant, fait avec son axe un angle dont le cosinus égale $\sqrt{\frac{1}{3}}$. Mais l'hypothèse d'un courant très-éloigné enlève à la théorie tout son intérêt, puisqu'alors l'action est nécessairement très-faible et ne peut plus être vérifiée expérimentalement.

le courant le plus voisin C, *fig.* 6, sera sollicité par une

(Fig. 6.)

force normale au plan ACB et dont l'expression est

$$F' = mids\left(\frac{\sin\theta}{r^2} - \frac{\sin\theta'}{r'^2}\right).$$

La distance verticale du courant à l'aimant

$$y = CD = r\sin\theta = r'\sin\theta',$$

on a donc

$$F' = mids.y\left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{r'^3}\right).$$

L'action est nulle pour $y = 0$ et pour $r = r'$, conditions qui donnent les deux plans neutres à partir desquels la rotation change de signe. Quant au sens de la rotation dans tous les cas, si l'on convient de prendre y positif lorsque le liquide est au-dessus de l'aimant, le signe $+$ de la force indiquera une rotation *droite*, et le signe $-$ une rotation *gauche*.

Si l'aimant se mouvait horizontalement dans un plan vertical qui ne rencontrât pas le liquide, on pourrait considérer son action sur l'élément de courant qui lui est perpendiculaire, et on trouverait alors la même formule théorique pour expliquer des résultats identiques aux précédents.

3°. *Action des aimants sur les courants verticaux.* — On obtient facilement des courants verticaux dans un liquide en le renfermant dans un gros tube de verre fermé par le bas par un fond en cuivre, et garni par le haut d'un anneau du même métal. Si l'on fait entrer et sortir le courant par ces deux électrodes métalliques, il en ré-

sulte dans le liquide des courants soit ascendants, soit descendants, mais à peu près verticaux. Soumis à l'action des aimants ou des électro-aimants, ce liquide prend des rotations qui peuvent être facilement prévues, car un aimant horizontal agit sur ce liquide comme un aimant vertical agissait tout à l'heure sur les courants horizontaux, et un aimant vertical de la même manière que l'aimant horizontal sur les courants horizontaux. Seulement dans le cas actuel les rotations sont moins rapides et la position de la ligne neutre plus difficile à déterminer avec précision.

II. — *Rotation des liquides par les courants.*

Les courants produisent comme les aimants la rotation des liquides électrolysés.

Si l'on enroule un fil de cuivre autour du vase contenant le liquide, on verra celui-ci se mettre en mouvement sous l'action d'un courant électrique traversant à la fois le fil et le vase. En comparant la rotation du liquide à la circulation du courant fixe, on trouve que cette rotation est *positive* pour le courant *centripète* et *négative* pour le courant *centrifuge*. C'est aussi la loi que l'on constate lorsque dans les cours de physique on fait tourner un courant horizontal sous l'action d'un courant circulaire extérieur.

Une bobine placée dans l'anneau central du vase annulaire (*fig.* 1) donne des effets inverses. On obtient donc une rotation extrêmement rapide, en soumettant le liquide à deux courants circulaires de sens contraire, l'un intérieur, l'autre extérieur.

Il est facile, d'après cela, de produire les deux rotations simultanément dans le même vase. Plaçons dans un cristallisoir deux cercles en cuivre concentriques; mettons entre les deux une bobine électrodynamique annulaire et renfermée dans une enveloppe en cuivre; versons dans le vase du sulfate de cuivre que la bobine séparera en deux anneaux liquides, l'un intérieur et l'autre extérieur; enfin

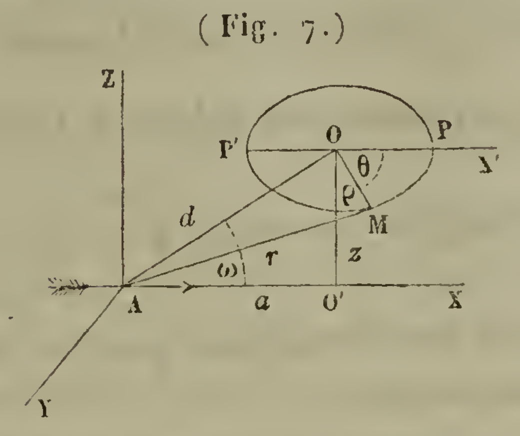
faisons entrer le courant par l'une des extrémités de la bobine, l'autre bout du fil le conduira à l'un des électrodes, il se rendra ensuite au second électrode, puis à la pile en traversant les deux anneaux liquides et l'enveloppe métallique de la bobine. Nous verrons alors les deux parties du liquide séparées par la bobine effectuer des rotations de sens contraires, et qui sont toujours assujetties à la loi précédente.

Quand on veut faire agir le courant fixe à distance, il faut augmenter son action autant qu'on le peut : il convient donc d'employer de grosses bobines, telles que celles de la *fig.* 2, après avoir enlevé le noyau en fer. Dans ce cas on retrouve les mêmes lois que lorsque la bobine avec son noyau formait un puissant électro-aimant. On retrouve aussi la même ligne neutre ; seulement on ne peut la suivre aussi loin, parce que l'enlèvement du fer a singulièrement diminué l'intensité des effets obtenus. Entre les deux branches de la ligne neutre (ou dans l'espace MABN), le courant *centrifuge extérieur* prend une rotation *positive*. En dehors de la ligne neutre (ou dans l'espace MAA′M′) comme *dans tout l'intérieur de la bobine* (en *aa′bb′*), la rotation de ce même courant est *négative*. C'est le *contraire* pour le courant *centripète*.

Théorie. — Puisque les aimants sont assimilables à des solénoïdes ou à des bobines de petit diamètre, il n'est pas étonnant qu'une grosse bobine exerce une action du même genre ou qui suive les mêmes lois. Cependant, comme il ne viendra à l'esprit de personne de comparer notre bobine de 15 centimètres à un solénoïde, on peut regarder la théorie de cette action comme n'étant pas suffisamment établie. Il y a donc un certain intérêt à prouver que d'après la théorie dynamique un courant circulaire, grand ou petit, exerce dans tous les cas sur un élément de courant une action qui change de sens à partir d'une certaine ligne neutre.

Il résulte des équations auxquelles Ampère est arrivé à la page 42 de la *Théorie des phénomènes électrodynamiques*, que l'action d'un courant circulaire horizontal O (*fig.* 7) sur un élément de courant horizontal Á dirigé

(Fig. 7.)



vers l'axe du cercle est une force horizontale Y perpendiculaire à cet élément et donnée par l'équation

$$Y = \frac{1}{2} ii' ds' . C,$$

en appelant

i et i' les intensités des deux courants ;

ds' l'élément mobile dont le centre est en A ;

et

$$C = \int \frac{x dy - y dx}{r^3}.$$

r est la distance AM d'un élément du cercle au point A ;

x et y sont les coordonnées rectangulaires du milieu M de cet élément par rapport à deux axes horizontaux, passant par le centre A de l'élément mobile, et dont l'un AX est dirigé suivant cet élément.

En appelant $\rho = OM$ le rayon du cercle, $\theta = MOX'$ l'angle de ce rayon avec l'axe des X, $a = AO'$ la distance de l'élément mobile à l'axe du cercle, on trouve

$$y = \rho \sin\theta, \quad x = a + \rho \cos\theta$$

et

$$C = \int_0^{2\pi} \frac{(\rho^2 + a\rho \cos\theta)\, d\theta}{r^3}.$$

Cette équation contient toutes les lois du phénomène qui nous occupe : s'il n'est pas possible de les en faire sortir toutes, du moins peut-on arriver à deux théorèmes qui ont de l'importance.

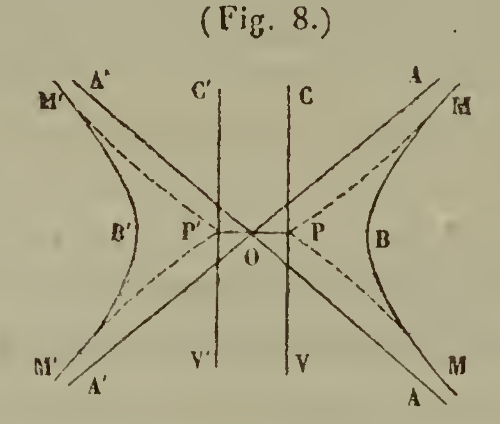
1°. La fonction $\frac{1}{r^3}$ étant essentiellement positive, nous pourrons toujours trouver une valeur θ_1 telle que

$$C = (\rho^2 + a\rho\cos\theta_1)\int_0^{2\pi}\frac{d\theta}{r^3}.$$

Cette expression ne changeant pas de signe si l'on a $a < \rho$, on en conclut que

Dans l'intérieur d'un cylindre vertical CVV'C' (*fig.* 8),

(Fig. 8.)



ayant pour section le courant circulaire POP', *l'action de ce courant ne change pas de signe :* ainsi, par exemple, elle produit toujours une rotation *positive* sur un courant *centripète* placé n'importe où dans ce cylindre.

2°. Quand l'élément se projette horizontalement en dehors du courant circulaire qui agit sur lui, l'action de ce courant peut changer de signe et on peut prouver que ce changement a nécessairement lieu. Posons

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \ldots, \quad d^2 = a^2 + z^2, \ldots, \quad k^2 = d^2 + \rho^2, \ldots, \quad e = \frac{2a\rho}{k^2},$$

nous aurons

$$C = \frac{1}{k^3}\int_0^{2\pi}\frac{\rho^2 + a\rho\cos\theta}{(1 + e\cos\theta)^{\frac{3}{2}}}\,d\theta.$$

En développant en série, on n'a plus à intégrer que des termes de la forme $\cos^m \theta \, d\theta$, et on trouve pour C la série convergente suivante :

$$C = \frac{2\pi}{k^3}\left[\rho^2 - \frac{3}{16}e^2(2d^2 - 3\rho^2) - \frac{105}{1024}e^4(4d^2 - 5\rho^2) - \ldots\right].$$

Si l'élément est sur l'axe $C = \frac{2\pi\rho^2}{k^3}$; il est positif.

Si l'élément n'est pas sur l'axe du cercle, il peut se faire que C soit négatif; car si un terme est négatif, tous ceux qui le suivent le sont, et il suffira que la somme de ces termes l'emporte sur celle des premiers. Supposons, par exemple,

$$2d^2 > 3\rho^2,$$

tous les termes seront négatifs, excepté le premier, et on pourra affirmer que C est négatif si l'ensemble des deux premiers termes est nul ou si

$$\rho^2 = \frac{3}{16}e^2(2d^2 - 3\rho^2).$$

Les points qui satisfont à cette équation sont donc des points où l'action du courant a déjà changé de sens ; ils sont au delà de la ligne neutre ; ils appartiennent à une courbe du quatrième degré, qu'on pourra construire de la manière suivante.

Posons, *fig.* 7,

$$OAX = \omega, \quad OA = d = n\rho, \quad O'A = a = d\cos\omega.$$

L'équation précédente deviendra

$$\cos^2\omega = \frac{4(n^2+1)^2}{3n^2(2n^2-3)}.$$

La plus petite valeur qu'on puisse donner à n est celle qui correspond à $\cos\omega = 1$, et c'est $n = 2{,}955$ ou à peu près 3.

La plus petite valeur qu'admette ω est celle qui correspond à $n = \infty$, et c'est $\omega = 35^\circ 15' 50''$.

Soit donc PP', *fig.* 8, le diamètre du courant circulaire dont le centre est O. Menons par ce centre deux lignes AA' faisant avec OP des angles de $35^\circ 15' 50''$, et prenons $OB = 3 OP$. La courbe que nous voulons tracer aura son sommet très-près du point B; elle aura pour asymptotes les lignes OA, OA', et les points intermédiaires se construiront facilement en donnant successivement à n les valeurs $3, 4, 5, 6, \ldots, \infty$. On obtient ainsi la courbe MBN, M'B'N'.

En résumé donc :

1°. L'action du courant circulaire POP' sur un élément du courant placé dans l'intérieur du cylindre CVV'C' est toujours de même signe.

2°. Mais elle est de signe contraire si l'élément est au delà de la courbe MBN, M'B'N'.

3°. Il y a donc une ligne neutre dans l'espace compris entre la droite CN et la courbe MBN : la théorie ne peut qu'en démontrer l'existence ; mais les expériences faites avec la bobine nous ont appris à la tracer, et elles nous ont montré que cette ligne neutre était une courbe partant du bord même de la bobine (*fig.* 2).

III. — *Différence entre les bobines et les aimants.*

Jusqu'ici les bobines nous ont paru agir de la même manière que les aimants, avec cette différence déjà reconnue depuis longtemps que les bobines ont leurs pôles juste à leurs extrémités, tandis que dans les aimants ces pôles sont à quelque distance des extrémités. Mais il n'en est plus de même quand on compare un aimant creux à une bobine creuse : la différence d'action devient très-caractéristique et mérite d'être signalée. L'action d'un aimant creux sur les courants liquides a déjà été citée par M. de la Rive dans son *Traité d'Électricité,* tome Ier, page 248. Suivant lui, un aimant creux produirait des rotations de sens contraire

sur deux courants liquides de même sens placés à la même hauteur, l'un dans l'intérieur de l'aimant, l'autre extérieurement. Or il est facile de s'assurer que c'est là une erreur, et que si cette loi est vraie pour les bobines, elle est fausse pour les aimants.

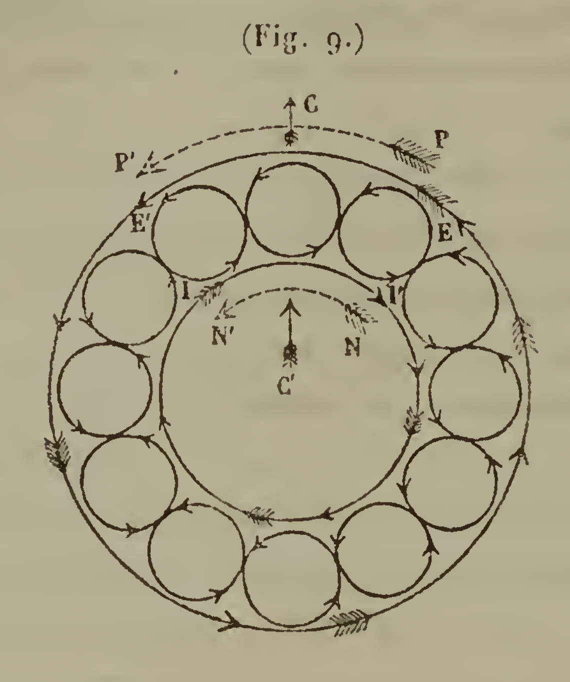
Nous avons vu, en effet, que si on fait agir une bobine creuse sur un courant liquide placé entre ses extrémités, elle lui communique des rotations de sens contraire, suivant que le courant mobile est intérieur ou extérieur. Si par exemple ce courant est *centrifuge*, la rotation est *négative à l'intérieur* et *positive à l'extérieur*. Il y aura donc dans les deux cas des rotations en sens contraire.

Mais il n'en sera pas de même si la bobine est remplacée par un aimant creux, le courant liquide tourne dans le même sens dans les deux cas. Ce résultat, tout à fait d'accord avec les lois que nous avons assignées à l'action des aimants, est facile à vérifier expérimentalement. Je m'en suis assuré et avec un faisceau creux de 50 barreaux aimantés répartis sur une surface cylindrique de 7 centimètres de diamètre, et avec un aimant creux en fonte de la même dimension. Le pôle austral étant tourné vers le haut, et le courant centrifuge toujours placé entre les pôles, je l'ai vu tourner à *gauche* aussi bien à l'*intérieur* qu'à l'*extérieur* de l'aimant. Les rotations sont de même sens dans les deux cas.

Ainsi donc une bobine creuse et un aimant creux agissent de la même manière sur les courants extérieurs; mais leurs actions sur les courants intérieurs sont de signes contraires. Cette anomalie n'est, du reste, pas en contradiction avec la théorie d'Ampère bien interprétée. Un aimant ne doit pas être assimilé à une bobine ordinaire, mais à un faisceau de solénoïdes. Ces deux manières de voir conduisent au même résultat quand l'aimant est plein, mais à des résultats bien différents quand l'aimant est creux. Si en effet un aimant est un faisceau de solénoïdes, un aimant tubulaire

ayant son pôle austral en haut nous donnera pour section la *fig.* 9. Ce faisceau agira donc *extérieurement* comme un

(Fig. 9.)



courant *gauche* EE' et *intérieurement* comme un courant *droit* II'. Or si ces deux courants agissent sur un courant centrifuge situé dans leur plan, le courant extérieur *gauche* EE' communiquera au courant extérieur C une rotation *positive* ou *gauche* PP', tandis que le courant intérieur *droit* II' communiquera au courant intérieur C' une rotation *négative* NN' ou encore *gauche* comme la précédente. La théorie d'Ampère est donc d'accord avec l'expérience; elle indique des rotations de même sens.

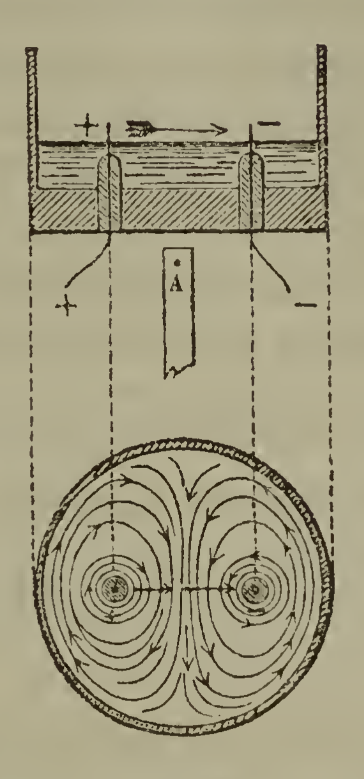
IV. — *Expérience de Davy.*

L'expérience de Davy peut être facilement répétée, pourvu qu'on remplace le mercure par un autre liquide. La *fig.* 10 représente le vase dont je me suis servi. C'est un vase en verre dont le fond est traversé par deux fils de platine servant d'électrodes. Le liquide employé était tantôt de l'eau acidulée, tantôt du sulfate de cuivre. L'eau acidulée convient mieux pour les courants faibles. L'appareil étant placé sur le gros électro-aimant, on voit, dès que le courant passe dans le liquide, la poudre de lycopode qui nage à sa

sa surface tourner avec rapidité en sens contraire autour des deux fils de platine.

Ces deux rotations contraires sont une conséquence de notre théorie. Le courant qui part du pôle positif doit tour-

(Fig. 10.)



ner autour de ce pôle comme un courant centrifuge, tandis que la partie du courant qui arrive au pôle négatif doit tourner autour de ce pôle comme un courant centripète. Les deux rotations sont donc de sens contraire. Quant au sens absolu de chacune d'elles, il est facile de le déterminer. Si, par exemple, le vase repose sur le pôle austral d'un aimant, ou d'un électro-aimant, ou d'une bobine, le liquide aura une rotation *droite* autour du pôle *positif* et une rotation *gauche* autour du pôle *négatif*. Je n'insisterai pas davantage sur cette expérience, qui n'est, sous une forme compliquée, que la répétition des précédentes.

On voit d'après ce qui précède combien les rotations électromagnétiques peuvent être variées quand on emploie pour conducteurs mobiles des liquides au lieu des fils de

cuivre dont on se sert habituellement. Les rotations des liquides sont faciles à produire, curieuses à observer, intéressantes à étudier : loin de rester inconnues dans nos cours de physique, elles méritent donc de prendre rang parmi les expériences classiques de l'électromagnétisme. On peut d'ailleurs les rendre facilement visibles à un nombreux auditoire en faisant flotter sur le liquide un anneau en liége dans lequel on plante quatre allumettes terminées par des pavillons ou par un cercle en papier. Cet anneau tourne avec le liquide, pourvu qu'on évite les effets de l'adhésion en le recouvrant d'un enduit hydrofuge, par exemple en le noircissant sur la flamme de la térébenthine.

RECHERCHES SUR LES AZOTATES DE FER ;

Par M. A. SCHEURER KESTNER.

Lorsqu'on met l'acide azotique en contact avec le fer, la réaction est tantôt excessivement vive, tantôt, au contraire, lente et difficile. Cette différence tient essentiellement, comme on le sait, à la densité de l'acide employé. Ainsi il a été reconnu depuis longtemps que l'acide ayant 1,034 de densité ne produit que de l'azotate de protoxyde de fer, en même temps qu'il ne se dégage point de gaz, l'hydrogène formant de l'ammoniaque avec les éléments de l'acide azotique. On obtient ainsi un mélange d'azotate ferreux et d'azotate d'ammoniaque. L'acide de 1,073 de densité dissout le fer assez lentement ; mais il se forme ici déjà un sensible dégagement de gaz. On obtient un mélange d'azotate de protoxyde et de peroxyde, et le liquide contient encore une notable quantité d'ammoniaque. L'acide ayant 1,115 de densité ne produit que de l'azotate de peroxyde de fer, et il n'y a plus formation d'ammoniaque. Ce corps ne se produit donc que tant qu'il y a formation de sel fer-

reux, et la réaction est représentée par l'équation suivante,

$$10\,NO^5 + 8\,Fe + 3\,HO = 8(FeO\,NO^5) + NH^3, NO^5.$$

En employant de l'acide azotique dont la densité est supérieure à 1,115 on obtient toujours de l'azotate de peroxyde de fer. Mais ce sel ainsi obtenu est loin de présenter une composition constante; et les quantités de fer dissoutes proportionnellement à l'acide employé sont très-variables. Ainsi on sait qu'en laissant l'acide agir sur le métal pendant quelque temps, il se forme des sels plus ou moins basiques qui se présentent en gelée dans le liquide. Cette gelée se dissout dans l'eau quand on l'y laisse macérer pendant vingt-quatre heures à la température de 40 degrés. Pour éviter la formation de ces sous-sels, il faut avoir soin de retirer le fer au moment où la réaction commence à se calmer. La formation de ces sels basiques rend la préparation de l'azotate de peroxyde de fer neutre assez difficile. En retirant le fer du liquide au moment où le degré de chaleur provoqué par la réaction est le plus élevé, l'acide azotique se trouve déjà saturé, et la plupart du temps on obtient un sel en partie basique, mais qui reste dissous. Le tableau suivant met ce fait en évidence. Quatre séries d'opérations ont été faites avec de l'acide aux densités indiquées. On voit que la quantité de fer dissoute ainsi que la chaleur maximum atteinte par le mélange, sont sensiblement en raison directe de la concentration de l'acide.

	CHALEUR maximum.	Fe^2O^3 p. 100 NO^5.	SUR 100 DE LIQUIDE Fe^2O^3.	SUR 100 DE LIQUIDE NO^5.
D = 1,241	85°,2 87,4 90,4	53,48 55,80 56,35	14,39	25,58
D = 1,263	87,2 99,0 88,3	53,18 58,60 54,08	14,96	27,03
D = 1,285	99,7 99,0 89,2	58,70 52,73 57,80	15,81	28,06
D = 1,308	100,0 97,5 99,0	60,00 55,20 61,60	17,62	29,81

L'analyse de ces différents liquides a été faite de la manière suivante : L'oxyde de fer était précipité par l'ammoniaque et calciné. Une autre portion du liquide, pesée comme la précédente, était bouillie pendant vingt minutes avec du carbonate de chaux fraîchement précipité; j'obtenais ainsi de l'azotate de chaux dans lequel la chaux était précipitée par l'oxalate d'ammoniaque; le poids de l'oxalate de chaux séché à 100 degrés sur un filtre taré d'avance donnait, par le calcul, le poids de l'acide contenu dans la liqueur. On verra dans la suite que le carbonate de chaux fraîchement précipité décompose d'une manière complète, même les sous-azotates de fer insolubles. Le tableau ci-haut montre d'une manière évidente que la proportion de fer dissoute est plus forte que dans l'azotate neutre dans lequel 100 parties d'acide correspondent à 49,444 d'oxyde de fer. Les liquides sont tous bruns. Étendus d'eau et additionnés d'acide azotique, ils se décolorent sans produire de précipité. Soumis à une ébullition prolongée, ils abandonnent un

précipité ocreux et dégagent de l'acide azotique. Leur dissolution, décolorée par l'acide azotique, se colore de nouveau par l'ébullition. Enfin ces différents liquides ayant été soumis à un froid de — 10 degrés centigrades, il se forma des cristaux dans ceux contenant le moins grand excès de fer; il était dès lors évident que l'excès de fer entravait la cristallisation, et comme il n'était pas possible d'évaporer ces liquides sans qu'ils se décomposassent, il était nécessaire, pour produire cette cristallisation, d'obtenir directement de l'azotate de fer très-concentré et aussi neutre que possible. En employant l'acide de 1,332 de densité et y introduisant une quantité convenable de fer, on obtient une dissolution ferrique de 1,580 de densité qui dépose en se refroidissant de beaux prismes rectangulaires à quatre pans, colorés en brun par de l'eau mère interposée; mais qui deviennent presque incolores en les séchant sur du papier buvard. L'attaque du fer a encore lieu avec de l'acide d'une concentration plus grande; ainsi en employant de l'acide de 1,384 de densité, la dissolution du fer s'opère très-rapidement; mais lorsque la liqueur approche de la saturation, le fer devient brillant et passe à cet état remarquable qu'on a appelé *passif*. En le retirant alors de la liqueur, on peut le déposer dans de l'acide de densité plus faible sans qu'il se manifeste aucun dégagement de gaz; mais en le mettant au sein de l'acide, en contact avec un autre morceau de fer, la réaction commence tout aussitôt; en l'en retirant ensuite pour le porter dans la dissolution ferrique, il y reprend sa passivité au bout de peu d'instants. Le fait remarquable de cette dissolution, si rapide d'abord, et qui s'arrête à un point donné quand le fer a acquis ces nouvelles propriétés, m'a déterminé à chercher si ce phénomène dépend de la saturation ou de la densité du liquide au moment où il se manifeste; mais dans trois opérations faites avec de l'acide ayant 1,384 de densité le fer est devenu passif à différentes époques de la réaction, et le rapport

entre l'acide et l'oxyde était pour

N° 1............	:: 2,5 : 1,
N° 2............	:: 2,3 : 1,
N° 3............	:: 2,4 : 1,
Azotate neutre.....	:: 2,02 : 1.

Ainsi le passage du fer de l'état non passif à l'état passif ne tient pas, dans cette circonstance, à la saturation plus ou moins grande de l'acide. Ces différents liquides ont produit des cristaux parfaitement incolores, mais en petites quantités à cause de l'acidité des dissolutions.

Pour obtenir la meilleure cristallisation, il convient d'employer 4 équivalents d'acide azotique pour 2 équivalents de fer, de manière à produire la réaction

$$4\,NO^5 + 2\,Fe = Fe^2O^3,\ 3\,NO^5 + NO^2.$$

En opérant ainsi avec de l'acide de 1,332 de densité, la réaction est excessivement vive, et la dissolution opérée au bout de vingt à trente minutes. En employant 3 kilogrammes de l'acide ci-dessus et 0^k,350 grammes de fer, quantités qui correspondent à l'équation ci-dessus, on obtient encore un azotate légèrement basique, parce que la chaleur dégagée provoque l'évaporation d'une certaine quantité d'acide. Ainsi deux dissolutions pour lesquelles ces quantités avaient été employées ont donné à l'analyse les nombres suivants :

2^{gr},720 de liquide ont produit 0,587, Fe^2O^3.

2^{gr},720 de liquide ont produit 1,319 d'oxalate de chaux égale 0,975 NO^5.

Ou en centièmes :

			Théorie.
Fe^2O^3.....	37,50	Fe^2O^3.....	33,10
NO^5.......	62,50	NO^5......	66,90

En employant, au contraire, 25 parties de l'acide ci-dessus et $3\frac{1}{2}$ de fer, on obtient une dissolution neutre qui

cristallise facilement. Ces cristaux se dissolvent en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, en formant une dissolution brune. Ils sont très-déliquescents et se résolvent à l'air en un liquide brun. Leur dissolution est décolorée par l'acide azotique. Séchés par un courant d'hydrogène sec et analysés, ils ont fourni les nombres suivants :

I. $2^{gr},001$ de matière égale 1,108 d'oxalate de chaux égale 0,821 NO^5.

II. $1^{gr},903$ de matière égale 1,040 d'oxalate de chaux égale 0,769 NO^5.

III. $2^{gr},050$ de matière égale 1,112 d'oxalate de chaux égale 0,822 NO^5.

IV. $5^{gr},000$ de matière égale 0,983, Fe^2O^3.

V. $4^{gr},065$ de matière égale 0,797, Fe^2O^3.

Ces nombres correspondent à la formule de l'azotate de peroxyde de fer neutre contenant 18 atomes d'eau

$$Fe^2O^3, 3NO^5, 18HO.$$

	Trouvé.	Calcul.
NO^3	40,40	40,10
Fe^2O^3	19,50	19,80
Eau par différence.	40,10	40,10

Ce sel produit un grand abaissement de température en se dissolvant dans l'eau; un mélange de 2 parties de cristaux et 1 partie d'eau abaisse le thermomètre de 18°,75. Il se décompose à la chaleur avec la plus grande facilité. A 50 degrés centigrades déjà il s'en dégage des vapeurs d'acide azotique. Pendant l'ébullition de sa dissolution, il se dépose un sel basique insoluble. En ajoutant à sa dissolution un alcali jusqu'à ce que le précipité formé d'abord ne se redissolve plus, on obtient une liqueur d'un rouge foncé qui constitue la *liqueur martiale alcaline de Stahl*. M. Soubeiran (1) ayant trouvé qu'il se forme un sel

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV, page 328.

double basique dans l'action des carbonates alcalins sur le sulfate de peroxyde de fer, on pouvait croire que dans ces mêmes circonstances l'azotate de fer se transformerait aussi en sel double; mais les faits n'ont pas confirmé ces prévisions. En effet, lorsqu'on concentre la liqueur ci-dessus dans le vide, il se forme peu à peu une cristallisation d'azotate de la base qui a servi à la préparer, et lorsqu'on recueille ces cristaux, leur poids représente approximativement celui de la base employée; de plus, quand on la prépare avec du carbonate de potasse, l'alcool en précipite, non un sel double, mais de l'azotate de potasse pur: il est donc évident qu'il forme dans cette cirsconstance un azotate basique, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Afin de préparer ce sous-sel directement sans qu'il se trouvât mélangé à des azotates alcalins, 100 grammes de cristaux ont été dissous dans l'eau, puis précipités par un excès d'ammoniaque. Le peroxyde de fer obtenu a été soigneusement lavé, puis redissous dans une dissolution de 200 grammes des mêmes cristaux, de manière à obtenir un azotate à 2 équivalents d'acide:

$$3(Fe^2O^3, 3NO^5) + 3NH^3 = 3(NH^3NO^5 + 3(Fe^2O^3, 2NO^5).$$

L'oxyde de fer s'est parfaitement dissous dans le liquide, en produisant une solution d'un rouge foncé. Cette liqueur peut être filtrée facilement; elle se décompose aussi très-facilement à la chaleur. A 50 degrés, il s'en dégage des vapeurs d'acide azotique, et l'ébullition en précipite un sous-sel insoluble. Évaporée avec ménagement entre 30 et 40 degrés, la solution de ce sel forme un liquide épais et sirupeux qui ne cristallise pas, et enfin une masse noire amorphe et brillante.

1gr,672 de ce corps ont produit 0,722 Fe^2O^3,

Ce qui conduit aux nombres suivants:

			Théorie.
Fe^2O^3. . . .	43,10	Fe^2O^3. . . .	42,55
NO^5.	56,82	NO^5	57,45

Ce sel est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'acide azotique, qui le décompose à la longue et reforme de l'azotate neutre. La dissolution de ce sel est facile à distinguer de celle de l'azotate neutre, en ce que celle-ci est décolorée par l'acide azotique, tandis que cet acide occasionne dans la première un précipité ocreux. Ce précipité n'est autre que le sel lui-même; il se redissout dans l'eau et peut en être reprécipité par une nouvelle addition d'acide.

Afin d'obtenir l'azotate tribasique, 200 grammes de cristaux ont été précipités par l'ammoniaque, et l'oxyde de fer bien lavé a été redissous dans une dissolution de 100 grammes du même corps. La dissolution complète est opérée au bout de vingt à vingt-quatre heures, à condition toutefois que la concentration des liqueurs ne soit pas trop grande. Cette dissolution, filtrée, a été évaporée comme celle ci-dessus entre 30 et 40 degrés centigrades. Un léger dégagement d'acide n'a pu être évité, et la masse brillante et noire obtenue s'est dissoute dans l'eau et dans l'alcool en abandonnant un léger dépôt provenant de la décomposition partielle du corps.

1gr,552 de ce corps ont produit 0,993, Fe^2O^3.

Ces nombres conduisent aux centièmes :

			Théorie.
Fe^2O^3....	63,33	Fe^2O^3...	59,70
NO^5.....	36,67	NO^5.....	40,30

L'acide azotique précipite ce sel de ses dissolutions. Soumis à l'ébullition, il abandonne, comme le premier sous-sel, un sel basique insoluble en dégageant de l'acide azotique. En mettant la dissolution de l'azotate tribasique en digestion avec de nouvelles quantités de peroxyde de fer hydraté, il ne s'en dissout plus; les alcalis en précipitent de l'oxyde. Nous avons vu que les trois azotates de fer solubles que nous

avons obtenus, soumis à l'ébullition, produisent des sels basiques insolubles qui se précipitent au sein de la liqueur. On les en sépare en étendant d'eau et filtrant. Comme la filtration est lente, il est bon de laver d'abord plusieurs fois par décantation ; le liquide passe trouble, mais le filtre retient la plus grande partie du produit : les trois sels insolubles obtenus ont été isolés ainsi et séchés à l'étuve à 100 degrés. Ils se présentent en petites plaques noires et brillantes qui, broyées, se transforment en une poudre d'un jaune clair. Chauffés à 130 degrés, ils perdent une portion de leur acide azotique et se transforment peu à peu en oxydes ; ils sont insolubles dans l'acide azotique, mais très-solubles dans l'acide chlorhydrique, d'où un excès d'ammoniaque précipite de l'oxyde de fer. Bouillis avec du carbonate de chaux fraîchement précipité, l'acide carbonique se dégage, et les sous-sels sont décomposés d'une manière complète. Afin de vérifier ce fait, l'analyse d'un de ces sels basiques a été faite comparativement, en dosant d'un côté l'acide azotique par le carbonate de chaux et de l'autre côté en mesurant l'azote :

Sel formé par l'ébullition de l'azotate neutre.

2gr,223 du sel ont produit 0,143 d'azote égale 0,552 NO^5.
0gr,977 du sel ont produit 0,695 Fe^2O^3.
2gr,511 du sel ont produit 0,164 d'azote égale 0,632 NO^5.
1gr,612 du sel ont produit 0,545 d'oxalate de chaux égale 0,403 NO^5.

Ces nombres conduisent à la formule

$$2\,Fe^2O^3\,NO^5\,HO.$$

	I.	II.	III.	Théorie.
Fe^2O^3	71,13	71,13	71,13	71,78
NO^5	24,83	25,19	25,00	24,21
Eau par différence	4,04	3,68	3,87	4,03

Ce sel peut se représenter par une combinaison d'azotate

de fer tribasique avec 1 équivalent d'hydrate de peroxyde de fer :

$$Fe^2 O^3, NO^5, Fe^2 O^3 HO.$$

La composition du sous-sel qui se précipite est constante pendant toute la durée de l'ébullition, l'acide azotique libre se dégage, et il ne se forme pas de sels acides dans la liqueur surnageante.

Sel formé par l'ébullition de l'azotate sesquibasique.

$1^{gr},213$ du sel ont produit 0,295 d'oxalate de chaux égale 0,218, NO^5.

$1^{gr},425$ du sel ont produit 0,350 d'oxalate de chaux égale 0,258, NO^5.

$0^{gr},795$ du sel ont produit 0,609 d'oxyde de fer.

Ces nombres conduisent à la formule

$$3 Fe^2 O^3, NO^5, 2 HO.$$

	I.	II.	Calcul.
$Fe^2 O^3$......	76,60	76,60	76,92
NO^5...	17,97	18,10	17,30
Eau........	»	»	5,78

Ce sel peut être représenté par de l'azotate tribasique de fer combiné à 2 équivalents d'hydrate de peroxyde :

$$Fe^2 O^3, NO^5\ 2(Fe^2 O^3 HO).$$

Ici encore la composition du sel est constante pendant toute la durée de l'ébullition, et le liquide surnageant conserve sa composition primitive.

Liquide analysé après une demi-heure d'ébullition et réduit à la moitié du volume primitif :

$Fe^2 O^3$........	0,298
NO^5..........	0,407
Eau..........	0,900
	1,605

L'oxyde de fer et l'acide azotique se trouvent dans le rapport de 1 : 1,36, le rapport théorique est :: 1 : 1,35.

Liquide analysé après une henre d'ébullition, le liquide étant réduit au huitième du volume primitif :

Fe^2O^3	0,537
NO^5..........	0,732
Eau..........	1,150
	2,419

Le rapport entre l'oxyde de fer et l'acide azotique n'a pas varié, il est encore 1 : 1,36.

Sel formé par l'ébullition de l'azotate tribasique.

1gr,573 du sel égale 0,297 d'oxalate de chaux égale 0,219 NO^5.
1gr,728 du sel égale 0,329 d'oxàlate de chaux égale 0,243 NO^5.
0gr,887 du sel égale 0,705 Fe^2O^3.

Ces nombres conduisent à la formule

$$4\,Fe^2O^3\,NO^5\,3\,HO.$$

	I.	II.	Calcul.
Fe^2O^3....	79,42	79,42	79,80
NO^5.......	13,92	14,06	13,46
Eau......	»	»	6,74

Ce sel peut se représenter par la combinaison de l'azotate tribasique de fer avec 3 équivalents d'hydrate de peroxyde :

$$Fe^2O^3\,NO^5\,3\,(Fe^2O^3\,HO).$$

En résumé il résulte, de ces expériences, que lorsqu'on dissout le fer dans l'acide azotique à saturation, on obtient toujours de l'azotate de fer basique ; la basicité dépend de la concentration de l'acide. On ne peut obtenir le sel neutre à 3 atomes d'acide qu'en employant des quantités d'acide et de fer correspondantes à l'équation

$$4\,NO^5 + 2\,Fe = Fe^2O^3,\ 3\,NO^5 + NO^2.$$

Le sel neutre ainsi obtenu cristallise avec 18 équivalents d'eau. La méthode généralement indiquée pour préparer le sel neutre, savoir la dissolution de l'hydrate de peroxyde de fer dans l'acide azotique à saturation, ne produit aussi que des sels basiques; la basicité de ces sels dépend de la concentration des liqueurs. Ainsi on obtient d'abord l'azotate sesquibasique $Fe^2O^3, 2NO^5$, et enfin dans des dissolutions suffisamment étendues l'azotate tribasique $Fe^2O^3NO^5$. De là vient que l'on a cité comme propriété de l'azotate de fer neutre sa précipitation par l'acide azotique, tandis que cela n'a lieu que pour les deux sels basiques solubles dans l'eau. Cet acide, au contraire, décolore la dissolution du sel neutre. Grouvelle (1) avait analysé le précipité formé par l'ébullition d'un azotate de fer qu'il supposait neutre; il obtint le sous-azotate $4Fe^2O^3, NO^5, 3HO$; il avait donc opéré sur l'azotate tribasique et non sur le sel neutre. Outre ce sel insoluble, j'ai constaté aussi l'existence de deux autres composés insolubles, et produits par l'ébullition de l'azotate neutre et par celle de l'azotate sesquibasique $2Fe^2O^3NO^5HO$ et $3Fe^2O^3NO^52HO$. La série des azotates de fer se trouve ainsi complétée, et tous les termes qui la composent, sauf un, ont leurs correspondants dans la série des sulfates de fer.

$Fe^2O^3, 3SO^3$,	$Fe^2O^3, 3NO^5$,
$Fe^2O^3, 2SO^3$ (2),	$Fe^2O^3, 2NO^5$,
Fe^2O^3, SO^3 (3),	Fe^2O^3, NO^5,
$2Fe^2O^3, SO^3$ (4),	$2Fe^2O^3, NO^5$,
$3Fe^2O^3, SO^3$ (5),	$3Fe^2O^3, NO^5$,
	$4Fe^2O^3, NO^5$.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XIX, page 138.
(2) Mans, *Pogg.*, tome XI, page 77.
(3) Soubeiran, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV, page 329.
(4) Berzelius.
(5) Scheerer, *Pogg.*, tome XLIV, page 453.

Des sels de constitutions analogues existent aussi dans les séries azotiques du plomb et du mercure, $HgONO^5$, $2HgONO^5$, $3HgONO^5$, $PbONO^5$, $2PbONO^5$, $3PbONO^5$; mais tous ces sels sont insolubles, et il est remarquable de voir que deux sels de fer basiques fassent seuls exception à la règle.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les combinaisons de l'éthyle avec les métaux alcalins; par M. Wanklyn (1).

Les propriétés remarquables des radicaux organo-métalliques, tels que le cacodyle et le zinc-éthyle, ont fixé au plus haut degré l'attention des chimistes. J'ai réussi à en augmenter le nombre en préparant les composés que forme l'éthyle avec le potassium, le sodium et le lithium. En outre j'ai obtenu les combinaisons correspondantes que ces métaux forment avec le méthyle, et j'ai constaté l'existence du calcium-éthyle.

Sodium-éthyle. — Le sodium est presque sans action sur l'iodure d'éthyle sec à des températures qui ne dépassent pas 100 degrés. Lorsqu'on ajoute de l'éther au mélange, la réaction est plus prononcée et il se forme, soit à froid, soit à 100 degrés, une substance bleue, modification de l'iodure de sodium (2). Jamais il ne forme dans ces conditions du sodium-éthyle.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVIII, page 67 (nouvelle série, tome XXXII); octobre 1858.

(2) Cette substance ne serait-elle pas analogue aux composés bleus, ren-

On réalise la formation de ce composé en opérant de la manière suivante :

On introduit dans un tube rempli de gaz de l'éclairage un morceau de sodium. On y ajoute environ dix fois son poids de zinc-éthyle, on ferme le tube à la lampe et on le plonge dans l'eau froide où on le laisse séjourner pendant plusieurs jours en agitant de temps en temps. Le sodium se dissout peu à peu dans le liquide et en précipite une quantité équivalente de zinc. Au bout de quelques jours le tube ne renferme que du zinc métallique et un liquide transparent et incolore. Celui-ci est formé par l'excès de zinc-éthyle, tenant en dissolution une combinaison de zinc-éthyle avec du sodium-éthyle. Par le refroidissement, cette combinaison se sépare sous la forme de belles tables rhomboïdales. Lorsqu'on chauffe le liquide dans un courant d'hydrogène aussi longtemps qu'il passe de zinc-éthyle, il reste un résidu cristallin fusible à 27 degrés. Ces cristaux ont été analysés : sur 2 équivalents de zinc ils renferment 1 équivalent de sodium. Traités par l'eau, ils dégagent de l'hydrure d'éthyle pur. La quantité de ce gaz qui se dégage dans ces circonstances s'accorde sensiblement avec la formule

$$2\,Zn\,C^4\,H^5 + Na\,C^4\,H^5.$$

L'expérience a donné une quantité un peu inférieure à celle qu'exige cette formule. Cela tient à la facilité avec laquelle la combinaison renfermant le sodium-éthyle s'oxyde. Au contact de l'air, elle s'enflamme et brûle avec une sorte d'explosion en laissant un résidu fortement alcalin. Quoi qu'il en soit, on peut admettre que le sodium-éthyle combiné au zinc-éthyle, et qui ne paraît pas pouvoir exister en dehors de cette combinaison, renferme équivalents égaux

---

fermant à la fois de l'iode, du sodium et les éléments d'un hydrogène carboné et dont on doit la découverte à M. J. Bouis ? (*Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 288.) (A. W.)

de sodium et d'éthyle. Il se forme en vertu de la réaction suivante :

$$6\left\{\begin{matrix}Zn\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}+\left\{\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}Zn\\ Zn\end{matrix}\right\}+2\left[\left\{\begin{matrix}Na\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}+2\left\{\begin{matrix}Zn\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}\right].$$

J'ai fait beaucoup d'essais pour isoler le sodium-éthyle : ils ont été infructueux. Lorsqu'on chauffe les cristaux dont il s'agit, il se dégage des gaz et il reste comme résidu un mélange de sodium et de zinc sans charbon. Lorsqu'on les chauffe au bain-marie avec du potassium, on observe de même un dégagement de gaz et il se sépare du zinc métallique en même temps qu'il se forme un alliage liquide de zinc et de potassium. Les cristaux absorbent l'acide carbonique en formant du propionate de soude (1). L'oxyde de carbone lui-même réagit sur ces cristaux, en formant des produits dont l'étude m'occupe actuellement. La solution des cristaux dans le zinc-éthyle absorbe le cyanogène en formant une solution brune. Parmi les produits de leur oxydation, j'ai inutilement cherché l'oxyde de sodium-éthyle.

Potassium-éthyle. — Le potassium réagit sur le zinc-éthyle d'une manière plus énergique encore que le sodium.

Les produits formés sont analogues dans les deux cas. On obtient avec le potassium des cristaux solubles dans l'excès de zinc-éthyle.

En réagissant sur ce dernier radical, le lithium forme de même une combinaison cristalline.

Le calcium attaque le zinc-éthyle, tandis que le magnésium est sans réaction, même à 100 degrés.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome L, page 42.

Sur la sarcine; par M. A. Strecker (1).

Nous avons inséré dans ces *Annales* (tome LII, page 338) un extrait d'un travail de M. Strecker sur une nouvelle base contenue dans le liquide musculaire et que ce chimiste a nommée *sarcine*.

Il a reconnu que cette matière offrait la même composition que l'hypoxanthine, substance azotée retirée par M. Scheerer de la rate et assez répandue dans l'organisme. Il donne dans ce nouveau Mémoire une description détaillée des propriétés de la sarcine et discute la question de savoir si elle est identique ou non avec l'hypoxanthine.

Du nouveau travail de M. Strecker nous extrayons les faits suivants :

La sarcine, $C^{10} H^4 Az^4 O^2$, possède les caractères d'une base faible. Lorsqu'on la dissout dans l'acide sulfurique concentré et qu'on abandonne cette dissolution à l'air ou qu'on y ajoute de l'alcool, il se dépose des aiguilles incolores de sulfate de sarcine. Ces cristaux sont décomposés par l'eau.

On obtient le nitrate de sarcine en gros cristaux en abandonnant à elle-même une solution de sarcine dans l'acide nitrique concentré et tiède.

Le sel double de platine, $C^{10} H^4 Az^4 O^2, HCl, Pt Cl^2$, se dépose en cristaux jaunes lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution concentrée et chaude de chlorhydrate de sarcine.

La manière dont la sarcine se comporte avec les oxydes et les sels la rapproche du glycocolle. Sa propriété la plus caractéristique est l'action qu'elle exerce sur le nitrate d'argent. Une solution aqueuse de sarcine donne avec ce sel un précipité floconneux qui se dissout, à l'ébullition, dans

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVIII, page 129 (nouvelle série, tome XXXII); novembre 1858.

un grand excès d'acide nitrique. Par le refroidissement, il se dépose de petites paillettes de nitrate d'argent et de sarcine, $C^{10} H^4 Az^4 O^2$, $Ag O$, $Az O^5$.

Par l'ensemble de ses propriétés la sarcine se rapproche beaucoup de la guanine, $C^{10} H^5 Az^5 O^2$, matière azotée, découverte par M. Unger dans le guano.

La guanine forme avec le nitrate d'argent une combinaison insoluble. Son sulfate est décomposé par l'eau comme le sulfate de sarcine. Elle se dissout dans l'eau de baryte bouillante et donne, par le refroidissement, des aiguilles de guanine barytique analogue à la sarcine barytique (*loco citato*, page 339).

Quelques différences se manifestent dans l'action de l'acide nitrique sur les deux corps. La solution incolore de guanine dans cet acide se colore déjà par l'évaporation au bain-marie, et laisse un résidu jaune-citron, en apparence amorphe, et qui se dissout dans la potasse avec une couleur rouge.

Une solution de sarcine pure dans l'acide nitrique de 1,20 ne se colore pas par l'évaporation et laisse un résidu incolore qui se dissout dans la potasse sans coloration. Ce n'est qu'en évaporant la xanthine avec de l'acide nitrique fumant que l'on obtient un résidu jaune qui se comporte avec la potasse comme le produit obtenu avec la guanine.

La xanthine ou l'oxyde xanthique et l'hypoxanthine de M. Scheerer se comportent comme les corps précédents avec l'acide nitrique. La xanthine renferme les éléments de l'acide urique et de la sarcine :

$$\underbrace{2\,C^{10} H^4 Az^4 O^4}_{\text{Xanthine.}} = \underbrace{C^{10} H^4 Az^4 O^6}_{\text{Ac. urique.}} + \underbrace{C^{10} H^4 Az^4 O^2}_{\text{Sarcine.}}.$$

Mais il est impossible de réaliser cette synthèse en mélangeant des dissolutions de chlorhydrate de sarcine et d'urate de potasse. Le précipité cristallin que l'on obtient dans ce cas diffère essentiellement de la xanthine.

La sarcine se rapproche beaucoup dans ses propriétés de l'hypoxanthine, et l'on pourrait être tenté de considérer ces deux substances comme identiques (1). Cependant on constate quelques différences entre les propriétés de la substance décrite par M. Scheerer et celles de la sarcine. Au surplus, il est possible que l'hypoxanthine de ce chimiste ait renfermé de la sarcine mélangée à une autre substance. La xanthine ressemble à la sarcine à plusieurs égards.

On peut dire que l'hypoxanthine offre encore plus de ressemblance avec la xanthine qu'avec la sarcine, et, en définitive, elle pourrait être ou de la sarcine, ou de la xanthine, ou un mélange des deux (2).

Sur la transformation de la guanine en xanthine;
par M. Ad. Strecker (3).

Il existe entre la guanine et la sarcine des rapports de composition analogues à ceux que l'on constate entre l'acide benzamique et l'acide benzoïque, le glycocolle et l'acide acétique. Les formules suivantes montrent ces rela-

---

(1) Cette identité est admise par M. Scheerer. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 313.) (A. W.)

(2) D'après les recherches récentes de M. Scheerer, la xanthine est un corps assez répandu dans l'organisme. Ce chimiste l'a rencontrée dans l'urine (comme M. Strecker lui-même), dans le pancréas, dans le cerveau, dans le foie, dans la chair musculaire, etc. Dans ces organes, la xanthine est généralement accompagnée d'hypoxanthine. Il est possible dès lors que le produit primitivement retiré par M. Scheerer de la rate, et nommé par lui *hypoxanthine*, ait renfermé à l'état de mélange une petite quantité de xanthine, et qu'il faille attribuer à cette circonstance les légères différences qui ont été constatées entre les propriétés de ce produit impur et celles de la véritable hypoxanthine, c'est-à-dire de la sarcine. (A. W.)

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVIII, page 141 (nouvelle série, tome XXXII); novembre 1858.

tions :

$$\underbrace{C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} = \underbrace{C^{10}H^4Az^4O^2}_{\text{Sarcine.}} + AzH.$$

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Ac. benzamique.}} = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} + AzH.$$

$$\underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + AzH. \text{ (Cahours.)}$$

Dans la pensée que la guanine et la sarcine pourraient être transformées l'une dans l'autre, on a tenté d'abord quelques expériences sur la combinaison jaune, nitrogénée de la guanine, dont il a été question dans le précédent Mémoire. Cette combinaison, dissoute dans l'acide chlorhydrique, est réduite par le zinc ou par le fer ; mais la réduction est beaucoup plus facile dans des liqueurs alcalines : lorsqu'on traite la solution orangée du corps nitré dans la potasse par du sulfate ferreux et qu'on fait bouillir, on obtient un précipité noir d'oxyde ferroso-ferrique. La liqueur filtrée est complétement incolore ; traitée par l'acide acétique, elle donne un précipité floconneux qu'on recueille et qu'on lave à l'eau froide. Ce corps n'est ni de la guanine ni de la sarcine. Il est identique, par ses propriétes et par sa composition, à l'oxyde xanthique lui-même. C'est une poudre blanche ou jaunâtre qui exige pour se dissoudre 723 parties d'eau bouillante et 1950 parties d'eau froide. Elle est bien plus soluble dans l'ammoniaque, dans la potasse et dans les acides.

Sa solution dans la potasse, exposée longtemps à l'air dans des vases plats, laisse déposer des paillettes cristallines. Les analyses qui ont été faites avec cette substance conduisent à la formule

$$C^{10}H^4Az^4O^4.$$

qui représente la composition de l'oxyde xanthique de Marcet.

Si l'on fait abstraction du produit nitrogéné intermédiaire, la transformation de la guanine en xanthine peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2} + O^{3} = C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4} + HO + Az.$$

La xanthine ne perd rien de son poids lorsqu'on la chauffe à 100 ou même à 150 degrés. Sa solution aqueuse saturée et froide donne avec le sublimé un précipité blanc, avec l'acétate de cuivre rien à froid, un précipité floconneux jaune-vert à l'ébullition, avec le nitrate d'argent un précipité floconneux peu ou point soluble dans l'ammoniaque, mais soluble à chaud dans l'acide nitrique étendu. La solution de xanthine dans l'ammoniaque donne des précipités blancs avec une solution ammoniacale de chlorure de zinc ou de chlorure de cadmium ; avec l'acétate de plomb on obtient des flocons blancs qui se convertissent souvent en paillettes cristallines.

Les propriétés basiques de la xanthine sont moins prononcées encore que celles de la guanine et de la sarcine.

Le sulfate de xanthine, $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}, 2(SO^{3}HO) + 2Aq$, peut être préparé en dissolvant à chaud la xanthine dans l'acide sulfurique moyennement concentré, et en laissant refroidir. La liqueur se remplit de paillettes cristallines que l'on recueille et qu'on dessèche sur une plaque de porcelaine dégourdie. Ces cristaux, inaltérables à l'air, sont décomposés par l'eau.

Le nitrate de xanthine forme de petits mamelons jaunes.

Le chlorhydrate, $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}, HCl$, se dépose de la solution bouillante de xanthine dans l'acide chlorhydrique, sous forme d'agglomérations demi-sphériques de cristaux très-fins et d'un aspect soyeux lorsqu'ils sont écrasés. Ces cristaux se dissolvent assez difficilement dans l'eau bouillante. Une eau mère froide qui en était saturée n'en renfermait

que 1 partie sur 153 parties de la solution. Cette solution, même concentrée et chaude, ne précipite pas par le chlorure de platine.

La xanthine se dissout facilement dans l'ammoniaque et dans la potasse. Lorsqu'on la fait bouillir avec de la baryte caustique, elle se convertit en une combinaison peu soluble, $C^{10}H^4Az^4O^4 + 2(BaO, HO)$.

Une solution ammoniacale de xanthine ajoutée à du nitrate d'argent forme un précipité incolore, gélatineux, renfermant $C^{10}H^4Az^4O^4 + 2AgO$.

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution de xanthine dans l'acide nitrique étendu, on obtient un précipité floconneux qui se dissout à l'ébullition et se dépose d'autant plus lentement par le refroidissement que la liqueur renferme plus d'acide nitrique. Ce précipité, qui paraît être une combinaison de xanthine et de nitrate d'argent, est décomposé par l'eau, qui lui enlève de l'acide nitrique.

L'urine normale renferme une petite quantité de xanthine. On peut en isoler ce principe en mettant à profit la propriété qu'il possède de précipiter par l'acétate de cuivre et par le nitrate d'argent.

Le produit nitrogéné, dérivé de la guanine et qui fournit la xanthine par l'action des agents réducteurs, a déjà été obtenu par MM. Neubauer et Kerner qui lui attribuent la composition $C^{10}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ AzO^4 \end{matrix}\right\} Az^5O^2 + HO, AzO^5$.

Cette formule ne paraît pas exacte. Pour préparer le composé dont il s'agit, on dissout la guanine dans de l'acide nitrique de 1,15 à 1,20 bouillant, et on jette dans la solution chaude de petits fragments de nitrite de potasse. Ils se dissolvent avec un vif dégagement de gaz, mais sans formation de bioxyde d'azote. On continue jusqu'à l'apparition de vapeurs rouges, et on verse ensuite la liqueur dans une grande quantité d'eau froide. Il se précipite d'abondants flocons jaune-citron, que l'on recueille et qu'on lave. Pour

les purifier, on les dissout dans l'eau bouillante. Les analyses de ce produit n'ont pas donné des résultats parfaitement concordants, de telle sorte qu'on ne saurait décider s'il renferme

$$C^{10}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ Az\,O^2 \end{matrix}\right\} Az^4\,O^4$$

ou

$$C^{10}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ Az\,O^4 \end{matrix}\right\} Az^4\,O^4.$$

Quoi qu'il en soit, par l'action des agents réducteurs le groupe nitrogéné $Az\,O^2$ ou $Az\,O^4$ est détruit et la xanthine est mise en liberté.

Il est probable qu'un seul et même produit nitrogéné prend naissance lorsqu'on traite par l'acide nitrique concentré soit la guanine, soit la xanthine, soit la sarcine; la substance obtenue dans les trois cas se comporte, en effet, de la même manière avec la potasse et avec l'ammoniaque. Pour ce qui concerne, en particulier, le corps nitrogéné dérivé de la sarcine, on peut le transformer en xanthine en le dissolvant dans la potasse et en traitant la liqueur par le sulfate ferreux. De la solution filtrée, l'acide acétique précipite de la xanthine.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches photochimiques; par MM. Bunsen et Roscoe.

PREMIER MÉMOIRE (1).

Le premier Mémoire de MM. Bunsen et Roscoe est consacré à la discussion d'un Mémoire de M. Wittwer sur l'action chimique de la lumière et a uniquement pour objet de montrer que le phénomène étudié par ce savant, l'influence de la lumière solaire sur une dissolution aqueuse de chlore, se prête mal à des expériences précises. Nous croyons superflu d'en rendre compte (2).

DEUXIÈME MÉMOIRE (3).

Lu devant la Société royale de Londres le 20 novembre 1856.

La combinaison du chlore et de l'hydrogène gazeux sous l'influence de la lumière est le phénomène que MM. Bunsen et Roscoe ont choisi pour objet de leurs études. On ne connaissait sur ce sujet que quelques expériences de M. Draper, fort incertaines dans leurs résultats parce que l'auteur n'avait pris aucune précaution pour éviter l'in-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCVI, page 373; année 1855.

(2) Les personnes qui voudraient approfondir cette question trouveront le travail de M. Wittwer dans les *Annales de Poggendorff*, t. XCIV, p. 597, et la réponse de ce chimiste aux critiques de MM. Bunsen et Roscoe dans le tome XCVII, page 304, du même journal.

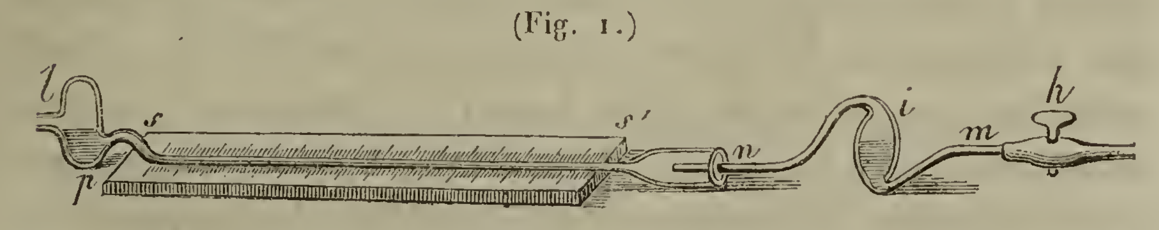
(3) *Poggendorff's Annalen*, tome C, page 43. (Janvier 1857.)

fluence de l'inégale solubilité des deux gaz dans l'eau avec laquelle ils étaient constamment en contact.

Il fallait premièrement trouver un moyen simple et commode de se procurer un mélange formé de volumes rigoureusement égaux de chlore et d'hydrogène. L'électrolyse de l'acide chlorhydrique, dirigée d'une manière convenable, satisfait parfaitement à cette condition. Il suffit d'opérer sur une dissolution suffisamment concentrée et d'attendre un temps suffisant pour que le liquide électrolysé soit entièrement saturé de chlore et d'hydrogène; tant qu'une variation notable de température ou de pression n'altère pas les conditions de cette saturation, le gaz qui se dégage est formé de volumes exactement égaux de chlore et d'hydrogène. Les analyses qui ont démontré cette égalité ont fait voir en même temps que le mélange ne contenait ni oxygène ni acide hypochloreux, produits soit par une électrolyse de l'eau, soit par une action secondaire du chlore sur l'eau. L'acide chlorhydrique employé par MM. Bunsen et Roscoe avait une densité égale à 1,148. Le mélange ainsi obtenu peut être abandonné à lui-même dans l'obscurité et à la température ordinaire d'un laboratoire pendant vingt-quatre heures au moins sans qu'il s'y manifeste la moindre apparence de combinaison des deux gaz.

Le mélange gazeux fourni par l'électrolyse se dégageait dans une éprouvette communiquant par la partie supérieure avec un tube laveur que suivait un tube horizontal, terminé en *h*, *fig.* 1, par un robinet de verre. Dans ce

(Fig. 1.)



robinet s'engageait un autre tube de verre *mn*, recourbé comme l'indique la figure, et présentant en *i* un renflement

d'environ 7 centimètres cubes de capacité, à moitié rempli d'eau. Le tube *mn* était suivi d'un tube horizontal assez long *np*, fixé sur une échelle graduée *ss'* et terminé par un renflement *l* où se trouvait un peu d'eau. Le renflement *l* communiquait enfin par un tube en caoutchouc vulcanisé avec un vase condenseur plein de charbon de bois et d'hydrate de potasse. C'est dans le renflement *i* que le gaz était soumis à l'action de la lumière, et afin de limiter cette action au gaz sans qu'elle s'étendît à l'eau chlorée contenue dans le renflement, toute la partie occupée par l'eau était enduite extérieurement de noir de fumée.

Pour faire une expérience, on laissait d'abord circuler le gaz pendant plusieurs jours dans l'appareil, de manière à saturer complétement l'eau qui en occupait diverses parties; puis on fermait le robinet *h*, on notait la division du tube *np* où s'arrêtait la colonne d'eau provenant du renflement *l*, et on faisait agir la lumière. Lorsque l'expérience était terminée, le déplacement de la colonne d'eau dans le tube *np* faisait connaître la quantité du mélange qui, sous l'influence de la lumière, s'était transformée en acide chlorhydrique et dissoute, après cette transformation, dans l'eau du renflement *i*. Pendant que l'expérience avait lieu, on n'arrêtait pas l'électrolyse qui avait fourni le mélange gazeux, mais on la ralentissait extrêmement en introduisant dans le circuit de la pile la résistance d'une colonne d'eau à peine acidulée. Le faible dégagement de gaz qui subsistait encore servait à maintenir la saturation du liquide de l'appareil à électrolyse et de l'eau du tube laveur; l'excès de gaz s'échappait d'ailleurs par une sorte de tube de sûreté soudé en un point du tube laveur et plongeant par son extrémité dans un flacon plein d'eau, à l'aide duquel on pouvait régler la pression dans l'intérieur de l'appareil et déterminer le gaz à s'échapper soit par le robinet *h* et les tubes qui le suivaient soit par le tube de sûreté et le flacon

régulateur. Enfin un appareil condenseur, semblable à celui dont il a été fait mention tout à l'heure, recevait le gaz après qu'il avait traversé l'eau de ce flacon (1).

La lumière qui servait aux expériences était la lumière d'un bec de gaz concentrée sur le vase *i* au moyen d'une lentille et dépouillée de la plus grande partie de ses rayons calorifiques en traversant une couche d'eau de quelques centimètres d'épaisseur.

Ces dispositions une fois arrêtées, MM. Bunsen et Roscoe se sont occupés d'étudier l'influence de diverses circonstances accessoires qu'on pouvait juger susceptibles de modifier plus ou moins les phénomènes. Nous allons passer successivement en revue les divers points de cette étude.

I. L'observation a promptement manifesté un fait remarquable, digne par lui-même d'une étude approfondie, et dont il fallait en tout cas tenir compte dans les expériences. La combinaison du chlore et de l'hydrogène produite par l'action de la lumière, d'abord extrêmement lente, s'accélère peu à peu, quelque constante que soit la source de lumière employée, atteint un maximum au bout de quelques minutes, et à partir de ce moment devient sensiblement constante. Il résulte de là qu'il est nécessaire de ne commencer les mesures que lorsque l'action est devenue sensiblement constante. Il convient alors de noter de minute en minute la proportion des gaz combinés et de prendre la moyenne d'une dizaine d'observations afin de se rendre indépendant des petites oscillations qui peuvent survenir dans la marche de l'appareil.

---

(1) Pour éviter l'action destructive du chlore, les électrodes en platine ont été remplacées par des électrodes en charbon fixées à l'extrémité de fils de platine recouverts d'une enveloppe vitreuse adhérente comme un émail. Il était indispensable que ces électrodes fussent toujours recouvertes par le liquide, un mélange de chlore et d'hydrogène pouvant faire explosion sous l'influence du charbon, comme un mélange d'hydrogène et d'oxygène sous l'influence du platine.

II. La source de lumière était, comme on l'a dit, la flamme du gaz à éclairage fourni par l'usine de Heidelberg. Dans leurs premières expériences MM. Bunsen et Roscoe ont brûlé le gaz à l'aide du bec connu dans l'industrie sous le nom de *bec de Scott*. Ils ont reconnu que dans celui dont ils faisaient usage la flamme présentait l'intensité la plus constante lorsque sa hauteur était comprise entre 95 et 110 millimètres, et ils ont eu soin de la maintenir toujours entre 97 et 103 millimètres. Plus tard ils ont obtenu une flamme beaucoup plus constante à l'aide d'un appareil où le bec de gaz, construit en platine, était monté sur un petit réservoir cubique et placé au milieu d'une grande boîte rectangulaire noircie intérieurement, dont la base inférieure était percée d'un grand nombre de petits trous. Le réservoir cubique rendait l'écoulement du gaz parfaitement régulier, et la boîte rectangulaire faisait disparaître toutes les oscillations dues à l'agitation de l'air extérieur. Un petit manomètre à eau, communiquant avec le réservoir cubique, faisait connaître la pression sous laquelle avait lieu l'écoulement du gaz, et on s'arrangeait de manière que cette pression ne dépassât jamais 1 millimètre d'eau. Dans une des parois de la boîte était pratiquée une ouverture circulaire, fermée par une sorte de cuve cylindrique pleine d'eau, que les rayons lumineux émis par la flamme devaient traverser avant d'arriver sur le vase où se trouvait le mélange gazeux. Avec cet appareil, la flamme réglée à une hauteur convenable présentait une invariabilité absolue de forme, de dimensions et d'éclat, et semblait un corps solide incandescent. Cette invariabilité se constate d'ailleurs rigoureusement par la constance des effets chimiques que produit cette flamme, même à des époques séparées par un intervalle de plusieurs jours.

La constance de l'intensité chimique des rayons émis par la flamme du gaz à éclairage dépend moins qu'on ne pourrait le croire d'une composition absolument invariable de

ce gaz. En effet, M. Landolt ayant analysé le gaz de la fabrique de Heidelberg à quatre époques différentes pendant la durée d'une longue série d'expériences où MM. Bunsen et Roscoe avaient obtenu de la flamme de ce gaz des effets chimiques parfaitement constants, les analyses ont donné les résultats suivants, en volumes :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrogène........	39,30	41,04	44,00	41,37
Gaz des marais.....	40,56	40,71	38,40	38,30
Oxyde de carbone...	4,95	7,64	5,73	5,56
Gaz oléfiant.........	4,04	5,10	4,13	5,00
Butylène..........	3,15	2,18	3,14	4,34
Azote.............	8,00	2,75	4,23	5,43
Oxygène..........	0,00	0,00	0,00	0,00
Acide carbonique....	0,00	0,58	0,37	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le pouvoir éclairant de la flamme du gaz est, comme on sait, presque entièrement dû aux particules de charbon qu'elle contient par suite de sa combustion imparfaite, et qui elles-mêmes viennent uniquement du gaz oléfiant et du butylène. Si par un appareil particulier on mêle au gaz une quantité d'air voisine de celle qui serait nécessaire pour constituer un mélange explosif, la combustion est complète, mais la flamme n'a plus que l'éclat de la flamme de l'hydrogène pur. MM. Bunsen et Roscoe ont reconnu que dans ces circonstances les rayons chimiques émis par la flamme disparaissent entièrement. Le pouvoir chimique de la flamme dépend donc, comme son pouvoir éclairant, des particules de charbon incandescent qu'elle renferme.

La coloration de la flamme due à une quantité minime de matières étrangères exerce la plus grande influence sur son pouvoir chimique. La flamme rouge du chlorure de strontium ou du chlorure de lithium, la flamme jaune du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium, la flamme

verte du chlorure de barium n'émettent pas plus de rayons chimiques que la flamme sans éclat qui résulte d'une combustion complète. La flamme verte et brillante du chlorure de cuivre et la flamme terne que produit le chlorure d'antimoine contiennent au contraire plus de rayons chimiques que la flamme ordinaire du gaz.

III. Le degré de concentration de la dissolution d'acide chlorhydrique électrolysée et le soin qu'on prend de faire circuler plus ou moins longtemps dans l'appareil le gaz produit par l'électrolyse avant de commencer les observations exercent la plus grande influence sur les résultats. Une longue pratique a conduit MM. Bunsen et Roscoe à poser les règles suivantes :

1°. La dissolution électrolysée doit contenir environ 30 pour 100 d'acide chlorhydrique; si par suite d'une électrolyse trop longtemps prolongée cette proportion est réduite à 23 pour 100, le gaz ultérieurement fourni par l'électrolyse ne peut servir à des observations comparables.

2°. Pour obtenir *les premiers effets constants*, il faut, dans un vase de 7 centimètres de capacité contenant un peu moins de 2 grammes d'eau (le renflement *i* de l'appareil) faire passer au moins 2 litres de gaz.

3°. Si le passage du gaz est continué plus longtemps encore, les effets augmentent peu à peu et n'atteignent *un maximum absolument constant* qu'après le passage de 6 litres de gaz.

4°. Les nombres précédents supposent qu'on interrompt de temps à autre les expériences pour laisser le gaz en contact pendant quelques heures avec les liquides de l'appareil; si cette précaution est négligée, il faut faire passer une quantité au moins double de gaz avant d'obtenir les effets constants dont il vient d'être parlé.

Il résulte de là qu'il est nécessaire d'employer au moins trois jours et quelquefois une semaine entière à préparer son appareil avant de commencer les expériences. Mais il

faut ajouter que l'appareil préparé ainsi peut servir pendant plusieurs mois, pourvu qu'on évite avec le plus grand soin l'entrée de l'air, et qu'à chaque renouvellement de l'acide chlorhydrique électrolysé on fasse dégager le gaz par le tube de sûreté pendant une heure ou deux avant d'ouvrir le robinet *h*. On peut évaluer à un billionième la proportion d'air qui suffit à altérer la constance des résultats. Le gaz absolument pur qu'on obtient en observant toutes les précautions indiquées est d'ailleurs extraordinairement sensible à l'action de la lumière. La lumière diffuse d'un ciel couvert de nuages, la lumière crépusculaire, même longtemps après que le soleil est descendu sous l'horizon, suffisent à en déterminer l'explosion.

IV. Il est nécessaire que la température du gaz soit absolument constante, de manière que les changements de volume dus à l'action de la chaleur ne se confondent pas avec les effets de l'action chimique. Pour satisfaire à cette condition, trois précautions avaient été prises : les expériences avaient lieu dans une chambre dont aucune paroi ne recevait, à un instant quelconque de la journée, les rayons directs du soleil, et dont l'unique fenêtre avait été fermée avec des planches ; les rayons émis par la lampe traversaient une couche d'eau de 80 à 90 millimètres d'épaisseur et deux lames de mica transparent, de manière à se dépouiller de toute leur puissance calorifique ; enfin le vase contenant le gaz était protégé contre les courants d'air extérieur par une capsule métallique qui l'environnait.

V. Si l'on arrête tout d'un coup l'action de la lumière sur le mélange gazeux, la diminution de volume qu'éprouve ce mélange persiste encore pendant quelques secondes, et d'autant plus longtemps que la lumière agissante a été plus intense.

On pouvait attribuer ce phénomène soit à la chaleur dégagée par la combinaison précédente du chlore et l'hydrogène, soit à la dissolution de l'acide chlorhydrique déjà

formé et non encore dissous au moment de l'interception de la lumière, soit à un accroissement persistant de l'affinité réciproque du chlore et de l'hydrogène. De ces trois causes, la première suffit à tout expliquer. On peut effectivement, en tenant compte de la chaleur de combinaison du chlore et de l'hydrogène, de la quantité de ces gaz qui se combinent durant l'unité de temps pendant une expérience et de la vitesse du refroidissement de l'appareil déterminée directement, calculer l'élévation de température que doit éprouver le mélange gazeux par suite de la combinaison que la lumière y détermine. Dans les expériences de MM. Bunsen et Roscoe, cette élévation de température n'excédait pas quelques dixièmes de degrés. Elle était donc incapable de modifier l'affinité réciproque des deux gaz; mais elle déterminait une petite dilatation dont la disparition rapide était la cause unique du décroissement de volume qui s'observait encore pendant quelques secondes après que l'action de la lumière avait cessé. Le décroissement observé et la dilatation calculée comme il vient d'être dit, n'ont jamais différé en effet que d'une quantité insignifiante. On doit conclure de là que l'acide chlorhydrique est entièrement absorbé par l'eau aussitôt qu'il se forme, et que la lumière ne communique aucune modification permanente au mélange d'hydrogène et de chlore.

VI. Enfin MM. Bunsen et Roscoe ont reconnu qu'entre les températures de 18 et de 26 degrés et entre les pressions barométriques de $0^{m},746$ et $0^{m},760$, les variations des circonstances météorologiques étaient sans influence sensible sur la marche de l'instrument.

TROISIÈME MÉMOIRE (1).

De l'induction photochimique.

MM. Bunsen et Roscoe font précéder la troisième partie de leurs recherches des considérations suivantes, que nous traduisons textuellement.

« L'affinité ou la force qui réunit en une combinaison chimique les molécules de corps substantiellement différents est une chose invariable d'essence et de grandeur, que nous ne pouvons pas plus créer ou détruire que les autres forces ou que la matière elle-même. C'est donc un abus de langage que de parler d'affinités chimiques qu'un corps peut acquérir ou perdre suivant les circonstances.

» On ne peut raisonnablement attribuer qu'une signification à cette expression, savoir que tantôt l'impulsion des affinités agit librement sur les molécules d'un corps, tantôt elle est contrariée par des influences contraires. Ces influences contraires, qui doivent être surmontées pour que la combinaison chimique se produise, peuvent être comparées à une résistance pareille aux résistances qui se manifestent dans le frottement, dans la propagation de l'électricité ou de la chaleur, dans l'aimantation de l'acier, etc. C'est une résistance de ce genre que nous surmontons lorsque nous déterminons par l'agitation la formation d'un précipité, ou lorsque nous amenons une action chimique quelconque à se produire soit par une élévation de température, soit par une influence catalytique, soit enfin par l'insolation.

» A cette résistance à la combinaison correspond une aptitude à la combinaison qui peut se mesurer par la quantité du corps qui, sous l'influence de l'unité de force et pendant la durée de l'unité de temps, entre en combinaison chimique.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome C, page 481. (Avril 1857.)

» Nous appellerons *induction chimique* l'acte par lequel la résistance à la combinaison est diminuée et l'aptitude augmentée, et nous distinguerons l'induction photochimique, l'induction thermochimique, l'induction électrochimique, l'induction idiochimique, suivant que la cause de l'induction sera la lumière, la chaleur, l'électricité ou une influence chimique spéciale.

» Le mode d'action de l'affinité dégagée de toutes les résistances à la combinaison, c'est-à-dire la loi à laquelle obéit la force lorsque toutes les influences perturbatrices sont écartées, est encore absolument inconnu. Si nous le connaissions, le plus important problème de la chimie serait résolu.

» Quelque éloigné que paraisse ce terme des recherches dans l'état présent de la science, on peut croire que le moment est venu d'examiner s'il n'est pas possible d'instituer des expériences qui servent comme de points de départ dans l'étude d'un champ encore complétement inexploré. C'est pourquoi le rapport intéressant des phénomènes photochimiques avec la question dont il s'agit a tout particulièrement attiré notre attention. »

Ainsi qu'il a été indiqué dans le Mémoire précédent, l'action chimique est nulle pendant les premiers instants de l'action de la lumière, se développe ensuite peu à peu et parvient assez lentement à un maximum constant. Nous rapportons ici les résultats de deux expériences de MM. Bunsen et Roscoe, afin de faire bien comprendre la marche de ce développement. La première de ces expériences a été faite avec la lumière diffuse venant pendant le jour du zénith d'un ciel sans nuages; la deuxième a été faite avec la lumière artificielle.

Époque de l'observation. en minutes.	Volume des gaz combinés entre deux observations consécutives (1). Ire expér.	IIe expér.
1′	0,0	4,13
2	0,0	10,42
3	0,0	10,42
4	0,21	13,53
5	0,60	11,07
6	1,01	10,83
7	0,41	15,63
8	1,61	14,37
9	1,70	20,24
10	2,73	25,30
11	3,43	26,44
12	6,34	45,74
13	7,67	53,00
14	L'action	55,06
15	devient	53,00
16	constante.	50,00
		L'action devient constante.

Il résulte de ces expériences et d'un grand nombre d'autres analogues, que la durée nécessaire soit à l'apparition première, soit au développement complet de l'induction chimique, est très-variable suivant les circonstances.

Parmi les circonstances qui influent le plus sur cette durée, on doit placer la *masse* du gaz soumis à l'action de la lumière. On peut s'en assurer en soumettant simultanément à l'action de la lumière du ciel, ou successivement à la lumière d'une lampe parfaitement constante, des masses de gaz inégales contenues dans des cylindres de hauteurs diverses fermés par des plaques de verre. Après l'expérience on fait absorber, par l'iodure de potassium, le chlore demeuré libre dans le mélange, et en dosant l'iode qui est

(1) Ces volumes sont exprimés en divisions de l'échelle graduée *ss'*, *fig*, 1.

mis en liberté par suite de cette absorption, on détermine la proportion du chlore qui ne s'est pas combinée avec l'hydrogène. MM. Bunsen et Roscoe ont ainsi reconnu que l'induction photochimique est d'autant plus lente à se produire, que la colonne gazeuse soumise à l'action de la lumière est plus longue. L'explication de ce phénomène curieux résulte d'expériences qui seront décrites plus loin, et qui montrent : 1° que la lumière n'agit que sur les premières couches de gaz qu'elles traversent; 2° que l'aptitude à la combinaison développée par la lumière dans un mélange d'hydrogène et de chlore disparaît très-promptement dès que le mélange est soustrait à l'action directe de la lumière. Cette aptitude doit donc disparaître dans les molécules du mélange, qui par suite des mouvements intérieurs du gaz s'éloignent de la base du cylindre sur laquelle la lumière agit directement. Quoi qu'il en soit, dans toutes les expériences ultérieures, on a eu soin de renfermer le mélange dans des vases de très-petite épaisseur, comme le vase de l'appareil décrit et figuré au commencement du deuxième Mémoire.

Après la masse du gaz, c'est l'intensité de la lumière qui paraît être dans le rapport le plus étroit avec l'induction photochimique. Pour en étudier les effets, MM. Bunsen et Roscoe se sont servis de la flamme d'un bec de Scott dont ils ont concentré les rayons sur le mélange gazeux à l'aide d'une lentille; en recouvrant d'un diaphragme opaque une portion plus ou moins grande de la surface de la lentille, on pouvait faire varier à volonté et dans un rapport connu l'intensité de la lumière. Entre la lentille et le mélange gazeux se trouvait une colonne d'eau de 63 millimètres de longueur qui suffisait pour rendre absolument insensible l'action calorifique de la lampe. Les expériences ont fait voir :

1°. Que la durée nécessaire à la manifestation des premiers effets de l'induction photochimique diminue à me-

sure que l'intensité de la lumière augmente, et que cette diminution de durée est plus rapide que l'augmentation d'intensité;

2°. Que la durée comprise entre le commencement et le maximum de l'induction photochimique diminuequand l'intensité de la lumière augmente, mais que cette diminution de durée est moins rapide que l'augmentation d'intensité;

3°. Que l'accroissement successif de l'induction photochimique n'est pas uniforme et présente un maximum de rapidité qui a lieu avant l'instant où le maximum d'induction est atteint.

Pour rechercher si l'aptitude plus grande à la combinaison développée par la lumière dans un mélange de chlore et d'hydrogène est persistante ou passagère, on a observé de trente en trente secondes le décroissement de volume d'un mélange soumis à l'action de la lumière, puis on a intercepté la lumière pendant une minute, et on a de nouveau observé l'action de la lumière; on a même répété plusieurs fois ces alternatives. On a reconnu de la sorte que l'accroissement d'affinité dû à l'action de la lumière disparaît très-promptement dans l'obscurité. Ainsi est démontrée l'inexactitude de l'hypothèse de M. Draper sur une prétendue différence allotropique du chlore ordinaire et du chlore insolé.

La présence d'un excès de chlore, ou d'hydrogène, ou d'un gaz étranger quelconque, retarde singulièrement la combinaison du chlore et de l'hydrogène produite par l'influence de la lumière. Afin d'obtenir des résultats constants dans ces expériences, il est nécessaire que l'équilibre soit complétement établi entre les divers gaz qu'on mélange et les liquides de l'appareil. On y parvient en produisant à l'aide d'un courant électrique auxiliaire le gaz qu'on mélange au chlore et à l'hydrogène, et en faisant circuler pendant très-longtemps les trois gaz à travers l'appareil.

On procède exactement de la même façon si l'on veut ajouter un excès de chlore ou un excès d'hydrogène. Pour examiner l'influence de la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique gazeux, il a suffi de remplacer l'eau du vase par de l'acide chlorhydrique à 1,148 de densité; on a reconnu que cette substitution introduisait dans le mélange gazeux $\frac{13}{10000}$ de son volume de gaz acide chlorhydrique. Les expériences ont donné les résultats suivants :

1°. Il suffit d'un excès de $\frac{3}{1000}$ d'hydrogène en volume pour diminuer le maximum de l'induction photochimique dans le rapport de 100 à 37,5.

2°. L'influence de l'oxygène est plus grande encore : $\frac{5}{1000}$ d'oxygène en volume font tomber le maximum de l'induction de 100 à 9,7; $\frac{13}{1000}$ le font tomber à 2,7. D'ailleurs, en présence de cette petite quantité d'oxygène, le maximum d'induction est plus vite atteint que dans les circonstances normales.

3°. L'influence d'un excès de chlore est au contraire assez faible : $\frac{10}{1000}$ de chlore en volume réduisent le maximum d'induction de 100 à 60,2; $\frac{75}{1000}$ le réduisent à 50,3 et $\frac{180}{1000}$ à 41,2.

4°. $\frac{13}{10000}$ de gaz acide chlorhydrique n'exercent aucune influence. Il suit de là que le petit excès d'acide chlorhydrique qui peut rester mélangé au chlore et à l'hydrogène dans les expériences, est incapable de produire une perturbation quelconque des phénomènes.

5°. En ajoutant à un mélange soumis depuis quelque temps à la lumière un mélange normal de chlore et d'hydrogène sur lequel la lumière n'a point encore agi, on détermine dans l'induction photochimique une diminution passagère. Il suffit d'une addition de $\frac{6}{1000}$ en volume, pour que cette réduction temporaire soit dans le rapport de 100 à 55,5.

Ces divers effets sont trop considérables pour être attribués à la dilatation insignifiante qui résulte de l'introduc-

tion d'une petite quantité d'un gaz étranger au mélange. Ce sont des effets de contact et même la forme la plus pure des effets de contact qu'il soit possible de concevoir. Voici de quelle manière MM. Bunsen et Roscoe les envisagent :

« Soient *a* et *b* deux molécules assez voisines pour exercer l'une sur l'autre une attraction chimique; concevons que dans la sphère d'activité sensible de ces molécules on introduise une troisième molécule *c* de nature différente, qui exerce une attraction sur *a* et sur *b*. La tendance des molécules *a* et *b* à se combiner ne sera plus égale à leur attraction réciproque, mais à la résultante de cette attraction et de l'action de *c*. Il est donc facile de comprendre que l'affinité de deux molécules qui tendent à se combiner ou qui se sont déjà combinées soit modifiée par le contact d'un troisième corps, et qu'en conséquence ce contact puisse tantôt produire, tantôt détruire des combinaisons.

» A ce point de vue, l'explication des phénomènes de contact ne présente aucune difficulté. Ce qu'on a prétendu y trouver de particulièrement énigmatique et inexplicable est la possibilité de produire ou de détruire une quantité aussi grande qu'on le voudra d'une combinaison donnée, à l'aide d'une quantité insignifiante de substance active, sans que cette substance perde rien de sa puissance spéciale et sans qu'il y ait aucune consommation de travail, de chaleur ou de force vive, équivalente au travail chimique effectué. Mais il suffit de considérer d'un peu plus près les circonstances où se produisent les phénomènes de contact pour voir disparaître la prétendue contradiction de ces phénomènes avec les principes fondamentaux de la mécanique. En effet, si l'on conçoit un certain nombre de molécules chimiquement combinées en contact avec une substance active, il arrive que l'attraction réciproque de ces molécules est modifiée par l'attraction de la substance de manière qu'une décomposition a lieu. Une fois cette décomposition effectuée et la substance active environnée des produits de la décomposition,

toute action ultérieure doit cesser. Mais si l'on éloigne ces produits de la décomposition et qu'on les remplace par des molécules décomposées, l'action recommencera, et ainsi de suite indéfiniment. Mais le travail nécessaire pour effectuer cette substitution est précisément l'équivalent cherché du travail chimique correspondant à l'action de contact. Ce travail peut d'ailleurs résulter simplement de l'action de la pesanteur qui suffit à faire tomber les produits de la décomposition au fond d'un liquide moins dense, de l'action de la chaleur qui les fait dégager à l'état de gaz, ou de l'action des forces capillaires qui en détermine la diffusion à travers toute la masse d'un liquide. »

La présence d'un gaz étranger dans le mélange explosif de chlore et d'hydrogène exerce encore une autre influence que celle qui vient d'être signalée. Le mélange pur, abandonné à lui-même dans l'obscurité, n'éprouve aucune espèce de changement. Mais s'il contient une trace d'un gaz étranger trop faible pour exercer une influence sur la grandeur du maximum de l'induction, et si on le laisse quelque temps dans l'obscurité, il acquiert la propriété d'arriver beaucoup plus vite au maximum d'induction que le mélange absolument pur. Il suffit de quelques billioniènes d'air atmosphérique pour déterminer cet effet.

Les expériences qui précèdent sont de nature à jeter du jour sur quelques-unes des difficultés qu'on rencontre dans la photographie. En particulier le phénomène connu sous le nom de *phénomènes des rayons continuateurs* paraît rentrer dans les lois observées de l'accroissement successif de l'induction photochimique. MM. Bunsen et Roscoe se réservent de revenir sur la question.

QUATRIÈME MÉMOIRE (1).

De l'extinction optique et chimique des rayons.

Il est naturel de se demander si la combinaison du chlore et de l'hydrogène produite par la lumière est ou non accompagnée d'une absorption de rayons chimiques; et comme pour résoudre cette question il faut connaître toutes les pertes qui ont lieu indépendamment de l'action chimique, soit par suite de réflexions aux faces d'entrée et de sortie, soit par suite d'absorption dans les gaz et les plaques de verre de l'appareil, un assez longue suite d'expériences préliminaires est indispensable.

MM. Bunsen et Roscoe ont d'abord démontré que l'absorption des rayons chimiques est, comme celle des rayons calorifiques ou proprement lumineux, proportionnelle à leur intensité, en mesurant le pouvoir chimique des rayons d'une source lumineuse avant et après leur passage à travers un cylindre rempli de chlore sec; le rapport des deux mesures s'est maintenu constant, quelle que fût l'intensité propre de la source lumineuse. On déduit de là que si i_0 est l'intensité des rayons chimiques qui arrivent sur un milieu absorbant d'épaisseur h, i l'intensité des rayons transmis, $\frac{1}{\alpha}$ l'épaisseur du corps qui réduirait l'intensité des rayons transmis au $\frac{1}{10}$ de l'intensité primitive, on a, abstraction faite des réflexions qui ont lieu aux faces d'entrée et de sortie,

$$i = i_0\, 10^{-h\alpha}.$$

Si l'on tient compte de ces réflexions, on a la formule

$$i = i_0 (1 - \mathrm{R})^2\, 10^{-h\alpha},$$

où R désigne le pouvoir réflecteur de la substance considé-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CI, page 235. (Juin 1857.)

rée. R et α peuvent d'ailleurs se déterminer par deux observations faites sur deux épaisseurs différentes h et h_1 du même corps. Trois déterminations relatives à des plaques de crown d'une teinte un peu sombre ont donné pour valeurs moyennes de R sous l'incidence normale et de α les nombres 0,0486 et 0,00623, l'unité d'épaisseur étant le millimètre. On déduit de là que pour une plaque de $0^{mm},3$ d'épaisseur l'extinction par absorption est inférieure à $\frac{1}{200}$ et peut être négligée devant les pertes par réflexion. L'expérience ayant ensuite montré que des plaques parfaitement claires de $4^{mm},7$ d'épaisseur transmettaient autant de rayons chimiques que la plaque de $0^{mm},3$ dont il vient d'être parlé, on a été autorisé, dans les expériences relatives au pouvoir absorbant des gaz, à renfermer ces gaz dans des cylindres fermés par les plaques parfaitement claires de $4^{mm},7$ d'épaisseur, et à négliger le pouvoir absorbant de ces plaques. L'effet des quatre réflexions qui avaient lieu aux faces d'entrée et de sortie des deux lames sous l'incidence normale était de réduire l'intensité des rayons dans le rapport de 1 à 0,811, comme il résulte d'un nombre assez grand de déterminations suffisamment concordantes. La valeur moyenne de R était 0,051.

Le pouvoir absorbant de l'hydrogène étant, comme celui de l'air, sensiblement nul sous une petite épaisseur, il a suffi de déterminer celui du chlore. L'opération a été faite avec des cylindres de 83 et de 27 millimètres de longueur, fermés à l'aide des plaques de crown de 4 millimètres d'épaisseur, et remplis de chlore pur et sec préparé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bichromate de potasse. L'ensemble des observations a donné pour valeur moyenne de $\frac{1}{\alpha}$, à la température 0 degré et sous la pression $0^{m},760$, le nombre $173^{mm},3$. Les observations ont dû être faites à des températures et sous des pressions variables, mais on les a ramenées aux conditions normales de pression

et de température, en supposant le pouvoir absorbant du chlore proportionnel à sa densité. Cette hypothèse a été d'ailleurs vérifiée en diluant le chlore avec de l'air atmosphérique sec en proportions variables et mesurant les absorptions correspondantes.

Pour rechercher enfin si la proportion de lumière absorbée par un mélange de chlore et d'hydrogène était supérieure à la proportion arrêtée par le chlore du mélange en vertu de son pouvoir absorbant spécifique, on a procédé de la manière suivante. Si la combinaison chimique du chlore et de l'hydrogène est accompagnée d'une perte de lumière, on doit regarder cette perte, lorsque l'induction photochimique a atteint son maximum, comme proportionnelle à l'intensité de la lumière; d'où il suit qu'en traversant une couche du mélange d'épaisseur égale à z, l'intensité de la lumière doit décroître suivant une loi exprimée par la formule

$$i = i_0\, 10^{-\alpha_1 z},$$

α_1 étant un coefficient particulier et qui représente à la fois l'effet de l'absorption spécifique du chlore et de la perte due à l'action chimique. Le chlore ayant dans le mélange une densité qui est sensiblement la moitié de sa densité dans les circonstances normales, α_1 doit être plus grand que $\frac{\alpha}{2}$. D'ailleurs l'action chimique effectuée pendant l'unité de temps dans la couche infiniment mince d'épaisseur dz, où la lumière parvient avec l'intensité i, doit être proportionnelle à i et à dz et peut en conséquence se représenter par

$$du = \mathrm{N} i dz = \mathrm{N} i_0\, 10^{-\alpha_1 z} dz,$$

N désignant un coefficient constant. L'action chimique totale, dans un cylindre d'épaisseur h, s'obtiendra en intégrant de o à h l'expression précédente, ce qui donne

$$u = \frac{\mathrm{MN} i_0}{\alpha_1}\left(1 - 10^{-\alpha_1 h}\right),$$

M étant le module des logarithmes vulgaires. Pour un cylindre d'épaisseur h_1, on aura de même

$$u_1 = \frac{\text{M N} i_0}{\alpha_1}\left(1 - 10^{-\alpha_1 h_1}\right),$$

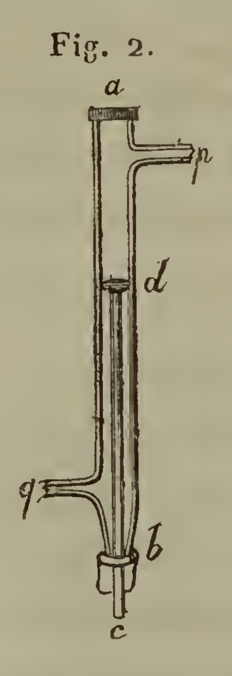
d'où

$$\frac{u}{u_1} = \frac{1 - 10^{-\alpha_1 h}}{1 - 10^{-\alpha_1 h_1}},$$

équation qui permet de déterminer α_1. La moyenne de quatre expériences a donné $\frac{1}{\alpha_1} = 260$ millimètres ou $\alpha_1 = 0{,}00427$ (1). Ce nombre étant plus grand que $\frac{\alpha}{2}$, il est démontré qu'il y

(1) Dans ces expériences le mélange gazeux était renfermé dans un tube cylindrique *ab*, *fig.* 2, de 250 millimètres de longueur sur 15 millimètres de diamètre, fermé à l'extrémité *a* par une plaque à faces parallèles, effilé en pointe à l'extrémité *b*, et communiquant par les tubulures *p* et *q*, d'une part avec l'appareil producteur des gaz, d'autre part avec une échelle graduée.

Fig. 2.



La pointe *b* livrait passage à une tige de verre *cd* portant à son extrémité *d* un diaphragme opaque. La lumière arrivant par *a*, il suffisait d'enfoncer plus ou moins le diaphragme *d* pour limiter où l'on voulait la longueur de la colonne soumise à l'action de la lumière. Un tube de caoutchouc serré sur la pointe *b* et sur la tige *cd* fermait exactement cette extrémité de l'appareil.

a une perte de lumière correspondante à la combinaison chimique des deux gaz. L'excès de α_1 sur $\frac{\alpha}{2}$ est la mesure de cette perte de lumière et a pour valeur 0,000137, dont l'inverse est 723 millimètres. Telle est la longueur d'une colonne du mélange qui réduirait l'intensité des rayons chimiques au dixième de l'intensité primitive, si la perte provenant de la combinaison chimique des deux gaz existait seule.

En substituant à la lumière d'une lampe la lumière du zénith d'un ciel sans nuages, MM. Bunsen et Roscoe ont obtenu pour α et pour $\alpha_1 - \frac{\alpha}{2}$ des valeurs très-supérieures aux précédentes, variables d'ailleurs avec l'heure de la journée et avec le jour de l'observation. Cette nouvelle preuve peut s'ajouter à celle qui se tire des observations des photographes, pour démontrer que les rayons chimiques de la lumière atmosphérique sont aussi variables de nature que d'intensité. Il est très-probable que ces variations ont de l'influence sur la marche de la végétation, mais c'est à l'observation directe de montrer quelle est cette influence.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OXYDANTES DU PERMANGANATE DE POTASSE;

Par M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

Lorsqu'on passe en revue les transformations moléculaires que la chimie s'occupe de décrire, on ne peut méconnaître l'importance des phénomènes d'oxydation, tant sous le point de vue de l'état des corps dans la nature, que sous celui des réactions qui éclairent leur constitution chimique. Parmi les agents qui peuvent déterminer ces phénomènes, quelques-uns, tels que l'acide nitrique et le chlore, exercent fréquemment des affinités spéciales qui modifient et compliquent les résultats. Il n'en est pas de même des divers peroxydes métalliques dont l'action se borne en général à un déplacement d'oxygène : tel est le rôle des suroxydes du manganèse, et en particulier de l'acide permanganique, dont les propriétés remarquables ont inspiré à M. Margueritte l'idée d'un procédé nouveau pour le dosage du fer, l'une des plus exactes et des plus élégantes méthodes par liqueurs titrées. De semblables applications ont été proposées avec non moins de succès par M. Pelouze pour les nitrates, par M. Bussy pour l'acide arsénieux, et enfin plus récemment par M. Hempel pour l'acide oxalique.

Dans le cours de ce travail, j'ai eu pour but, non pas précisément de substituer de nouveaux procédés d'analyse aux procédés actuellement en usage, mais de généraliser l'emploi d'une méthode qui permette d'étudier le mode d'action du permanganate de potasse sur un certain nombre de substances, et de mesurer en même temps l'oxydation produite. La chimie organique offre surtout un vaste champ à ce genre de recherches, car elle manque trop souvent de

moyens pour contrôler les rapports numériques des réactions.

Le permanganate de potasse suroxyde un grand nombre de composés minéraux et organiques, mais son mode d'action n'est pas toujours constant, et peut être influencé par trois causes principales : la proportion du réactif, l'état du milieu acide ou alcalin, et sa température.

1°. On sait que pour doser les sels de protoxyde de fer et l'acide oxalique, il suffit de verser la dissolution du permanganate dans la liqueur à essayer, jusqu'à ce qu'une seule goutte de la première communique une teinte rose persistante au mélange d'abord décoloré. Ce procédé n'est plus applicable dans la plupart des autres emplois du permanganate, parce que le manganèse n'est pas toujours ramené au minimum d'oxydation, et qu'on doit en outre ajouter un excès notable du réactif si l'on veut que l'oxydation soit complète.

2°. L'état acide ou alcalin du milieu modifie fréquemment la réaction de la manière la plus tranchée. C'est ainsi que les acides nitreux et oxalique, sursaturés par un alcali, n'exercent aucune action sur le permanganate; additionnés d'acide sulfurique, ils passent au contraire au maximum d'oxydation. D'autre part, en présence d'un acide libre, les acides formique et cyanhydrique ne décolorent pas le permanganate; mais, au contact d'un alcali en excès, le carbone qu'ils renferment est entièrement suroxydé.

3°. La température du milieu n'est pas non plus sans influence, et l'on peut dire d'une manière générale que les acides minéraux réagissent à froid sur le permanganate, tandis que beaucoup de composés organiques ne sont oxydés qu'avec l'aide d'une chaleur plus ou moins élevée.

D'après ces observations préliminaires, on saisira aisément le but de la méthode de dosage que j'ai appliquée, en me bornant à modifier celle de M. Margueritte par l'emploi combiné des deux réactifs suivants :

1°. Une solution titrée renfermant environ 25 grammes de permanganate de potasse en cristaux pour 2 litres d'eau. J'ai pu conserver une semblable liqueur exposée à la lumière diffuse pendant près de cinq mois, sans que le titre en fût altéré d'une manière sensible. Le permanganate doit être, autant que possible, exempt de chlorures.

2°. Une solution formée environ, pour 1 litre d'eau, de 100 grammes de sulfate de fer en cristaux, et de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique dépouillé de tout composé nitreux. Cet excès d'acide a pour effet de ralentir singulièrement l'oxydation du sel ferreux au contact de l'air. De temps en temps on détermine le volume de la liqueur de permanganate décoloré par un volume constant de sulfate de fer; on mesure celui-ci au moyen d'une pipette jaugée.

Pour déterminer l'action oxydante du permanganate, on opère de la manière suivante : La liqueur qu'on veut essayer est additionnée, suivant les cas, d'un carbonate alcalin (1) ou d'un acide; on verse un excès de permanganate suffisant pour colorer en rouge intense le liquide surnageant le précipité d'oxyde de manganèse qui se forme généralement. Si la liqueur est alcaline, on la rend alors acide, et l'on y verse un volume connu de sulfate de fer pour dissoudre le suroxyde, puis on ajoute de nouveau le permanganate, jusqu'à l'apparition de la teinte rose. On obtient le résultat en lisant sur la burette le volume total du permanganate employé, duquel on retranche simplement la quantité décolorée par le sulfate de fer.

Pour évaluer le titre du permanganate, on énonce ordinairement le volume de cette liqueur auquel correspond

(1) Les alcalis caustiques présentent l'inconvénient de déterminer seulement la transformation du permanganate en manganate vert, sous l'action des corps réducteurs, ce qui oblige à employer une quantité beaucoup plus considérable du réactif oxydant. Ils renferment en outre presque toujours des traces de cyanures alcalins, qui réduisent le permanganate.

1 gramme de fer métallique. Cette forme, plus commode pour les essais de fer, complique les calculs dans les autres emplois du caméléon. Il serait plus avantageux de prendre pour base du titre l'oxygène que le permanganate abandonne aux corps réducteurs. Ainsi, 350 serait le titre d'une liqueur qui renfermerait 1 gramme d'oxygène utile, sous le volume de 350 centimètres cubes. Ce nombre, divisé par 7, donne exactement le titre de la même liqueur par rapport à 1 gramme de fer. On sait en effet que 7 parties de fer absorbent 1 partie d'oxygène lorsque le protoxyde de fer devient peroxyde.

Quant à la détermination expérimentale du titre, on peut l'effectuer au moyen du fer métallique et de l'acide sulfurique étendu, d'après le procédé très-exact décrit par M. Mohr (*Traité d'analyse chimique par liqueurs titrées*, traduction française, page 166); mais cette opération est un peu longue et délicate. L'acide arsénieux et l'iode pourraient aussi servir à cet usage, mais je donne la préférence à l'oxalate d'ammoniaque, sel bien cristallisé, nullement hygroscopique, et qu'on obtient aisément très-pur au moyen de deux cristallisations en présence d'un excès d'ammoniaque libre. M. Hempel (1) a montré que l'acide oxalique décolore le permanganate aussi nettement que les sels de fer au minimum, et cette réaction, qui nécessite seulement l'application d'une légère chaleur et la présence d'une proportion notable d'acide sulfurique, est susceptible de la précision la plus rigoureuse. J'ai d'ailleurs obtenu des résultats exacts avec l'acide oxalique cristallisé, même lorsqu'il était mélangé de quadroxalate de potasse; par une coïncidence singulière on remarquera en effet que l'acide oxalique cristallisé, $C^2 HO^4, 2 HO = 63$, et le quadroxalate de potasse

(1) *Mémoire sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées*; par Hempel. Thèse presentée à Lausanne, 1853.

$4(C^2HO^4), KO, 3HO = 63,5 \times 4$ absorbent la même proportion centésimale d'oxygène.

Je donne ici les résultats d'une série d'expériences ayant pour but de déterminer comparativement le titre de la même solution de permanganate par les deux procédés de l'oxalate d'ammoniaque et du fer métallique.

	I.	II.	III. Au bout d'un mois.
Oxalate d'ammoniaque.	$0^{gr},819$	$0^{gr},894$	$0^{gr},962$
Vol. du permanganate..	$31^{c},6$	$34^{c},5$	$37^{c},1$
1 gramme d'oxygène...	$342^{c},5$	$342^{c},5$	$342^{c},3$

Fer métallique..........	$0^{gr},562$
Volume du permanganate.	$27^{c},5$
1 gramme de fer........	48,9
1 gramme d'oxygène....	$48,9 \times 7 = 342,3$

PREMIÈRE PARTIE.

ACIDES MINÉRAUX.

§ I. — *Iode et acide iodhydrique.*

Le permanganate de potasse cède à l'iode libre 5 équivalents et aux iodures 6 équivalents d'oxygène pour former l'acide iodique, IO^5, HO, qui est sans action sur le sulfate ferreux, acide et dilué. L'oxydation n'étant pas toujours complète dans les liqueurs acides, il vaut mieux opérer en présence d'un carbonate ou d'un bicarbonate alcalin, d'autant plus qu'on n'a pas ainsi à se préoccuper de la présence des chlorures et des bromures qui ne réagissent pas. Le seul inconvénient des dosages dans les liqueurs alcalines est la nécessité d'employer un volume de permanganate à peu près double de celui qui serait nécessaire dans un milieu acide, car le permanganate ne cède alors que 3 équivalents d'oxygène au lieu de 5. Lorsque la coloration rouge du

liquide surnageant le précipité d'oxyde brun indique le terme de la réaction, on ajoute un excès d'acide sulfurique et de sulfate de fer en volume suffisant pour tout dissoudre. La liqueur doit alors avoir une teinte verdâtre due à l'excès du sel ferreux; si elle prenait une nuance jaune-orangé, ce serait l'indice d'une réaction secondaire entre le protoxyde de fer et l'acide iodique, réaction qu'il est toujours facile d'éviter par l'addition d'une quantité d'eau suffisante.

Le dosage n'offre d'ailleurs aucune difficulté et s'effectue d'après les indications que j'ai données dans le préambule; en voici quelques exemples :

Titre du permanganate : 1 gramme d'oxygène = 339^{cc}.

	I.	II.	III.
Iodure de potassium..........	$0^{gr},187$	$0^{gr},126$	$0^{gr},208$
Volume de permanganate (1)....	$18^{c},3$	$12^{c},3$	$20^{c},3$
Nombre d'équivalents d'oxygène absorbé....................	$5^{éq},99$	$5^{éq},98$	$6^{éq},00$

L'oxydation de l'iode est aussi facile à réaliser que celle des iodures; le moyen le plus exact consiste à dissoudre l'iode dans une petite quantité de lessive caustique exempte de cyanure, d'y ajouter ensuite quelques cristaux d'un bicarbonate alcalin pour éviter la formation du manganate vert, puis de doser l'iodure produit.

§ II. — *Acide hyposulfurique ou dithionique.*

Les hyposulfates purs (S^2O^5, MO) n'exercent aucune action sur le permanganate au contact des alcalis comme des acides, et même à la température de l'ébullition. Il est nécessaire d'insister sur cette observation si l'on veut rendre compte de la difficulté qu'on éprouve à suroxyder complétement les acides inférieurs du soufre.

---

(1) On a déduit des volumes indiqués la quantité décolorée par le sulfate de fer.

Les hyposulfates de soude et de baryte qu'on trouve dans le commerce renferment ordinairement des traces de sulfites ou d'hyposulfites : pour les purifier, on peut les faire cristalliser en présence d'un excès de permanganate.

§ III. — *Acides sulfureux et hyposulfureux.*

Les sulfites et les hyposulfites réagissent sur le permanganate en présence d'un excès d'acide ; ils donnent ainsi naissance à un mélange d'acide sulfurique et d'acide hyposulfurique dont les proportions, sans être rigoureusement constantes, m'ont paru se rapprocher sensiblement du rapport 4 : 1, correspondant à une absorption d'oxygène qui serait de $1\frac{2}{3}$ équivalent pour les sulfites, et de $3\frac{2}{3}$ pour les hyposulfites : c'est du moins ce qui semble résulter des nombres suivants que j'ai observés.

Nombre d'équivalents d'oxygène absorbé par :

S^2O^4 (ac. sulfureux).		S^2O^2 (acide hyposulfureux).				
$1^{éq},56$	$1^{éq},59$	$3^{éq},61$	$3^{éq},60$	$3^{éq},63$	$3^{éq},70$	$3^{éq},65$

Dans cette série d'essais, le sulfite ou l'hyposulfite neutre était versé dans un excès de permanganate mélangé d'acide sulfurique. On évite ainsi les pertes d'acide sulfureux par volatilisation, et l'on prévient en même temps le dépôt de soufre qui se produirait si l'on versait le permanganate acide dans l'hyposulfite. On peut d'ailleurs constater directement la formation de l'acide dithionique en ajoutant au mélange, après la réaction, un excès d'eau de baryte ; la liqueur filtrée, évaporée à siccité et calcinée, produit une nouvelle quantité de sulfate de baryte, qui résulte de l'acide dithionique primitivement formé.

L'oxydation des sulfites et des hyposulfites m'a paru différente en présence des alcalis caustiques ou carbonatés. En opérant dans des conditions aussi comparables que possible, c'est-à-dire en versant la dissolution du sulfite ou de

l'hyposulfite dans un excès de permanganate additionné de carbonate alcalin (quatre ou cinq fois le poids de l'hyposulfite), puis en terminant l'opération au moyen du sulfate de fer acide et titré, j'ai constamment obtenu une oxydation du soufre plus complète que dans les liquides acides. Le tableau suivant, rapproché de celui que j'ai rapporté plus haut, fait clairement ressortir l'influence des dissolutions alcalines.

Nombre d'équivalents d'oxygène absorbé par :

S^2O^4 (ac. sulfureux).		S^2O^2 (acide hyposulfureux).			
$1^{éq},99$	$1^{éq},985$	$3^{éq},93$	$3^{éq},95$	$3^{éq},92$	$3^{éq},94$

Il résulte de ces nombres que l'hyposulfite de soude a ainsi absorbé environ 98 à 99 centièmes de l'oxygène nécessaire pour le transformer entièrement en sulfate. J'avais d'abord attribué à une altération superficielle de l'hyposulfite les légères différences en moins que présentent ces résultats, mais M. Gélis ayant de nouveau attiré mon attention sur ce sujet, j'ai pu reconnaître, ainsi qu'il l'avait avancé, qu'après la réaction du permanganate alcalin on trouve constamment dans la liqueur une minime quantité d'acide dithionique, ce qui n'aurait pas lieu si l'on oxydait l'hyposulfite par un hypochlorite.

§ IV. — *Acide sulfhydrique.*

Les observations précédentes peuvent s'appliquer également aux sulfures, qui, au contact du permanganate de potasse, tendent à se transformer en sulfates par l'absorption de 4 équivalents d'oxygène. Néanmoins, lorsqu'on mélange un sulfure soluble avec le permanganate, il se produit très-souvent un dépôt de soufre qui sans doute reste intimement mélangé avec le précipité d'oxyde de manganèse, car on ne peut le faire disparaître, même par une digestion prolongée avec un excès du réactif oxydant. Ce dépôt, qui s'oppose à la détermination exacte de l'oxy-

gène absorbé par le sulfure, peut être facilement évité par l'emploi du procédé suivant.

On porte à l'ébullition la dissolution du sulfure alcalin à laquelle on a mélangé 1 ou 2 grammes de potasse caustique, et à ce moment on y verse un excès d'iodate de potasse; il se forme d'abord un dépôt de soufre très-divisé et coloré en jaune vif qui, après une ébullition de quelques instants, disparaît en laissant la liqueur limpide et incolore. Dans cette réaction, le soufre du sulfure passe à l'état d'hyposulfite, et il ne se produit pas une trace appréciable de sulfate (1); quant à l'iodate, il est réduit vraisemblablement à l'état d'iodure, d'après les relations suivantes :

$$6\,KS + 2\,IO^5\,KO + 3\,HO = 3\,KO\,S^2O^2 + 2\,KI + 3\,KO\,HO.$$

En versant ensuite ce mélange dans un excès de permanganate, on conçoit que l'oxydation de l'iodure et de l'hyposulfite représente précisément celle du sulfure.

Les sulfures alcalins s'altérant au contact de l'air bien plus facilement que les hyposulfites, je n'ai pas cru devoir les titrer directement comme ceux-ci, en rapportant le poids de l'oxygène absorbé à celui du sel pesé à l'état de cristaux. J'ai employé une dissolution de sulfure alcalin récemment préparée, et, en opérant sur des volumes toujours égaux de cette dissolution, j'ai appliqué d'abord la méthode par liqueurs titrées, puis j'ai dosé à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique produit par l'oxydation du sulfure au moyen d'un hypochlorite alcalin. J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

	I.	II	III.	IV.
Oxygène absorbé.	$0^{gr},06816$	$0^{gr},06816$	»	»
Sulfate de baryte.	»	»	$0^{gr},252$	$0^{gr},250$

En calculant le poids du sulfure d'après celui du sulfate

(1) J'ai vérifié cette assertion en neutralisant par un excès de chlorure de manganèse, et en ajoutant ensuite dans la liqueur filtrée du chlorure de barium qui n'a pas produit de précipité.

de baryte (en moyenne $0^{gr},251$), on trouve que le nombre d'équivalents d'oxygène absorbé dans les réactions de l'iodate et du permanganate est représenté par $3^{éq},96$ pour 1 équivalent de sulfure.

§ V. — *Acide hypophosphoreux.*

L'hypophosphite de baryte, sel très-bien défini, se rapproche des hyposulfites par son action sur le permanganate. Au contact des alcalis comme des acides il absorbe une proportion d'oxygène insuffisante pour transformer tout le phosphore en acide phosphorique. Les résultats que j'ai constatés correspondent à peu près au rapport Ph^3O^{14}, intermédiaire entre l'acide phosphatique, Ph^3O^{13}, et l'acide phosphorique, Ph^3O^{15}. A l'appui de cette observation, j'ajouterai que l'acide phosphatique réagit lui-même sur le permanganate.

L'hypophosphite de baryte que j'ai employé formait de beaux cristaux prismatiques inaltérables à l'air; il renfermait 53,9 pour 100 de baryte Ba O. La formule

$$BaO, PhO, 3HO$$

exige 53,7 pour 100.

Nombre d'équivalents d'oxygène absorbé par 1 équivalent d'acide hypophosphoreux Ph O.

I.	II.	III.	IV.	V.
$3^{éq},67$	$3^{éq},61$	$3^{éq},56$	$3^{éq},58$	$3^{éq},55$

Il y aurait de l'intérêt à rechercher si cette oxydation incomplète doit être attribuée à l'existence d'un nouvel acide du phosphore, comparable à l'acide dithionique.

§ VI. — *Acide nitreux.*

Le permanganate de potasse n'est pas décoloré par les nitrites alcalins; il suroxyde au contraire l'acide nitreux libre, et cette propriété, depuis longtemps observée par

M. Schœnbein, le fait employer fréquemment pour déceler dans les acides du commerce la présence de l'acide nitreux ; toutefois, lorsqu'on verse goutte à goutte le permanganate dans l'acide nitreux, on ne peut saisir nettement le terme de la réaction, parce que la décoloration se ralentit beaucoup vers cette limite.

Le résultat est au contraire exact et rapide lorsqu'on ajoute un excès de permanganate, et qu'on fait ensuite usage du sulfate de fer titré. Si la solution nitreuse ne renferme pas déjà un excès d'acide, on devra en outre se garder de la verser dans l'acide sulfurique, mais on introduira l'acide étendu d'eau dans la solution du nitrite. Cette précaution est nécessaire pour éviter toute perte d'acide nitreux.

J'ai mesuré l'oxydation de l'acide nitreux par le permanganate, au moyen du nitrite d'argent obtenu en abandonnant au refroidissement un mélange de deux dissolutions de nitrate d'argent et de nitrite de potasse.

Les résultats suivants ont été observés :

	I.	II.	III.
Nitrite d'argent.......	0,332	0,544	0,287
Vol. du permanganate..	$11^{c},5$ (1)	$23^{c},4$ (2)	$12^{c},3$ (2)
Nombre d'équival. d'oxygène absorbé........	$1^{éq},96$	$1^{éq},99$	$1^{éq},98$

Une très-faible altération du nitrite d'argent, sel fort peu stable, suffirait pour rendre compte des légères différences que présentent ces résultats ; je crois donc pouvoir en conclure que sous l'action du permanganate, l'acide nitreux est entièrement transformé en acide nitrique, par l'absorption de 2 équivalents d'oxygène.

Ce procédé, combiné avec la méthode de dosage des nitrates imaginée par M. Pelouze, m'a servi pour analyser rapidement les mélanges d'acide nitrique et d'acide nitreux ;

(1) Un gramme d'oxygène = 340 centimètres cubes.

(2) Un gramme d'oxygène = $416^{cc},5$.

en effet, l'emploi de la liqueur titrée de sulfate de fer peut être introduit avec avantage dans la méthode de M. Pelouze, où elle permet d'éviter la pesée et la dissolution du fer métallique.

J'ajouterai, en terminant, que le mode d'analyse employé par M. Peligot, pour le dosage des nitrites au moyen de l'oxyde puce, est fondé sur une réaction analogue à celle que je viens de décrire.

§ VII. — *Acide arsénieux.*

Dans ses recherches sur les deux variétés d'acide arsénieux (1), M. Bussy, en opérant directement, d'après le mode d'analyse de M. Margueritte, a dosé l'acide arsénieux au moyen du permanganate de potasse. Dans la réaction produite, l'acide arsénieux absorbe 2 équivalents d'oxygène et se transforme entièrement en acide arsénique; quant au permanganate, il est réduit à l'état de sel manganeux, mais seulement lorsque les dissolutions sont étendues de beaucoup d'eau, car, dans le cas contraire, il se produit un sel manganique fortement coloré en jaune rougeâtre. Pour donner une idée du degré de dilution qu'on doit atteindre si l'on veut éviter cette coloration, il suffira de rappeler que les solutions de permanganate employées par M. Bussy renfermaient seulement $0^{gr},4$ à $0^{gr},8$ de sel cristallisé ou $0^{gr},1$ à $0^{gr},2$ d'oxygène utile dans 1 litre d'eau.

Les liqueurs titrées de permanganate, d'une concentration ordinaire (10 à 15 grammes par litre), peuvent néanmoins servir au même usage lorsqu'on en ajoute un excès suffisant, et qu'on décolore ensuite par le sulfate de fer. J'ai constaté de cette manière que l'absorption de l'oxygène par l'acide arsénieux est aussi complète dans les milieux alcalins que dans les milieux acides.

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1847, tome XII, page 321.

DEUXIÈME PARTIE.

COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les substances organiques donnent lieu à des phénomènes très-divers au contact du permanganate de potasse. Les unes résistent à l'oxydation, du moins pendant un temps assez long (acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, camphorique, etc.); d'autres sont entièrement transformées en eau et en acide carbonique, comme dans une véritable combustion (acides oxalique et formique); mais le plus grand nombre subit une décomposition moins avancée, qui tantôt se produit à la température ordinaire, et tantôt exige l'application d'une chaleur quelquefois voisine de l'ébullition. L'acidité ou l'alcalinité du milieu exerce fréquemment une influence prononcée sur ces réactions, et dans la presque totalité des cas, l'oxydation n'atteint son maximum qu'en présence d'un excès de permanganate.

Si l'on passe ensuite à l'étude des produits de décomposition, on remarque tout d'abord que beaucoup de substances organiques éprouvent en s'oxydant une sorte de dédoublement et donnent naissance à plusieurs produits simultanés dont les proportions relatives ne varient qu'entre certaines limites restreintes. L'acide carbonique se trouvant à peu près constamment au nombre de ces produits, il m'a semblé utile de le doser, en même temps que je mesurais la proportion de l'oxygène absorbé; on conçoit, en effet, que la détermination de ces deux éléments importants offre un double moyen de contrôler les rapports numériques des réactions produites par le permanganate.

Le procédé de dosage que j'ai appliqué est d'ailleurs fort simple et d'une exécution rapide. Il consiste à faire bouillir le mélange de la substance organique avec le permanganate et l'acide sulfurique étendus d'eau; les produits gazeux, complétement dégagés par l'ébullition, sont recueillis sous

une cloche graduée remplie de mercure, et l'on évalue le volume de l'acide carbonique qu'ils renferment en faisant absorber celui-ci par la potasse caustique; son poids est ensuite calculé d'après cette donnée, en tenant compte de la pression et de la température. Le permanganate de potasse et l'eau non distillée renfermant toujours de petites quantités de carbonates, on ne doit les employer pour ces essais qu'après les avoir soumis à l'ébullition en présence d'un acide.

L'exactitude de ce procédé a été vérifiée d'après l'analyse effectuée sur l'oxalate d'ammoniaque pur.

	Observé.	Calculé.
Oxalate d'ammoniaque.	$0^{gr},264$	$0^{gr},264$
Volume de l'acide carbonique...	$81^{c},9$	$82^{c},6$
Poids de l'acide carbonique. ...	$0^{gr},1621$	$0^{gr},1636$

Cette approximation est tout à fait suffisante pour le but que je me suis proposé; on la rendrait sans doute plus rigoureuse en employant des éprouvettes graduées d'un moindre diamètre.

On opère exactement de même, lorsqu'on substitue au permanganate le bioxyde de manganèse ou tout autre suroxyde métallique.

§ I. — *Acide oxalique.*

J'ai déjà rappelé (page 377) les recherches de M. Hempel sur le dosage de l'acide oxalique par le permanganate de potasse. Ce procédé, remarquable par sa précision, est fondé sur la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2HO^4}_{\text{Acide oxalique}} + O = C^2O^4 + HO.$$

L'acide oxalique, qui s'oxyde ainsi d'une manière complète en présence de l'acide sulfurique, n'agit nullement sur le permanganate lorsqu'il est sursaturé par un carbonate alcalin.

§ II. — *Acide formique.*

Par un contraste frappant, l'acide formique résiste à l'oxydation au contact de l'acide sulfurique et du permanganate, tandis que ce dernier réactif, additionné d'un carbonate alcalin, le transforme à froid en acide carbonique, d'après les rapports suivants :

$$\underbrace{C^2 H^2 O^4}_{\text{Acide formique.}} + O^2 = C^2 O^4 + 2 HO.$$

L'application d'une chaleur très-modérée suffit pour compléter cette réaction, qui me semble applicable dans certains cas au dosage des formiates; en voici d'ailleurs quelques exemples :

Formiate de chaux.	$0^{gr},100$ (1)	$0^{gr},113$ (1)	»	»
Formiate de baryte.	»	»	$0^{gr},150$ (1)	$0^{gr},119$ (2)
Permanganate.	$7^c,9$	$9^c,6$	$7^c,3$	$6^c,9$
Nombre d'équival. d'oxyg. absorbé..	$1^{éq},97$	$1^{éq},99$	$1^{éq},99$	$1^{éq},98$

: a ffinités différentes que l'acide oxalique et l'acide formique manifestent en présence du permanganate, permettent de doser ces deux acides successivement, dans la même liqueur et avec le même réactif; d'après ce qui précède, on voit en effet que le permanganate, versé dans un milieu acide, réagit sur l'acide oxalique et non pas sur l'acide formique; pour oxyder ensuite celui-ci, il suffit de rendre la liqueur alcaline et d'y ajouter une nouvelle quantité de permanganate. Dans le but de réaliser ce double dosage, j'ai dissous séparément $0^{gr},200$ d'oxalate d'ammoniaque et $0^{gr},100$ de formiate de chaux; puis j'ai mélangé

---

(1) Acide formique préparé par la décomposition de l'acide oxalique au contact de la glycérine.

(2) Acide formique préparé par l'oxydation de l'acide tartrique.

les deux liqueurs et j'ai titré de la manière que je viens d'indiquer. Les résultats suivants ont été observés :

		Observé.	Calculé.
Volume du permanganate.	Milieu acide..	7c,85	7c,82
	Milieu alcalin.	8c,55	8c,54
		16c,40	16c,36

§ III. — *Acide cyanhydrique* (oxydation de l'ammoniaque).

On sait quelles intimes relations rapprochent l'acide cyanhydrique de l'acide formique et de l'ammoniaque; ces relations, qui sont celles d'un nitrile vis-à-vis du sel d'ammoniaque correspondant, ont été clairement établies par M. Pelouze, qui a obtenu l'acide cyanhydrique en déshydratant le formiate d'ammoniaque.

Les phénomènes d'oxydation auxquels l'acide cyanhydrique donne lieu sous l'action du permanganate de potasse, conduisent aussi à ce rapprochement, et me paraissent suffisamment expliqués par l'enchaînement des faits suivants.

Lorsqu'on verse le permanganate de potasse dans l'ammoniaque pure, employée même au plus haut degré de concentration, on n'observe pas de décoloration immédiate, et ce n'est qu'après un intervalle assez prolongé que l'oxydation commence à se produire faiblement; on doit donc la ranger au nombre des actions lentes et partielles, tout à fait distinctes de celles dont je me suis occupé jusqu'ici.

Il n'en est pas de même lorsqu'on ajoute à l'ammoniaque une quantité, même minime, d'un formiate; dans ce cas, la réduction du permanganate, au lieu de s'arrêter au terme d'oxydation de l'acide formique, continue aux dépens des éléments de l'ammoniaque, et lorsque celle-ci a été employée en grand excès, on peut déplacer 10, 15 et

20 fois plus d'oxygène que n'en aurait absorbé le formiate seul.

On peut maintenant se rendre compte des affinités que manifeste l'acide cyanhydrique. En effet, comme l'acide formique, il ne décolore pas le permanganate en présence de l'acide sulfurique, et, comme le formiate d'ammoniaque, il peut absorber, en présence d'un excès d'alcali, une proportion d'oxygène assez variable, mais constamment supérieure à 2 équivalents; cette proportion de 2 équivalents correspond à la transformation totale du carbone en acide carbonique, ou du cyanogène en acide cyanique.

$$\underbrace{C^2H^2O^4, NH^3}_{\text{Formiate d'ammoniaque.}} + O^2 = 2CO^2 + NH^3 + 2HO.$$

$$\underbrace{CyH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + O^2 = \underbrace{CyO, HO.}_{\text{Acide cyanique.}}$$

L'absorption d'oxygène dépassant cette limite, on devra conclure que, dans ces deux réactions, les éléments de l'ammoniaque ont été en partie suroxydés par un phénomène d'entraînement dont la chimie présente déjà plusieurs exemples.

§ IV. — *Acide sulfocyanhydrique.*

Le sulfocyanure de potassium $KCyS^2$ s'oxyde d'une manière mieux définie que les cyanures, car les éléments de l'ammoniaque ne m'ont pas semblé concourir d'une manière notable à la réaction produite par le permanganate. D'après les résultats que j'ai observés, le soufre de l'acide sulfocyanhydrique serait transformé en acide sulfurique dans les milieux acides ou alcalins, et le carbone en acide carbonique ou cyanique dans les liqueurs alcalines seulement. En effet, l'absorption d'oxygène a été d'environ 6 équivalents en présence des acides, et de 8 équivalents en présence des alcalis :

Milieux acides. . $HCyS^2 + 2HO + O^6 = HCy + 2SO^3, HO,$
Milieux alcalins. $KCyS^2 + 2KO + O^8 = KO, CyO + 2KOSO^3.$

Nombre d'équivalents d'oxygène absorbé

dans un milieu acide.		dans un milieu alcalin.	
$5^{eq},6$	$5^{eq},8$	$8^{eq},0$	$7^{eq},9$

§ V. — *Acide tartrique.*

Dobereiner et plus tard M. Persoz ont montré que, sous l'action du peroxyde de manganèse, l'acide tartrique se détruit en produisant de l'acide formique et de l'acide carbonique. Le permanganate de potasse additionné d'acide sulfurique donne lieu à une réaction semblable, et l'emploi des méthodes que jai décrites m'a permis d'analyser ce dédoublement, peut-être l'un des plus simples de ceux dont j'aurai à m'occuper.

Cette oxydation de l'acide tartrique se produit seulement à une température de 50 à 60 degrés, lorsque les dissolutions sont très-étendues et qu'on opère sur de petites quantités; mais elle peut avoir lieu à une température beaucoup plus basse quand les conditions sont différentes; plus de cinquante essais, effectués en faisant varier celles-ci autant que le comportait le procédé de dosage, m'ont indiqué une absorption d'oxygène comprise constamment entre 6 et 7 équivalents. Les différences observées paraissent dépendre de ce qu'une faible portion de l'acide formique s'oxyde à l'état naissant en produisant une quantité correspondante d'acide carbonique. Il en résulte que l'absorption de 6 équivalents d'oxygène représente le minimum d'oxydation de l'acide tartrique, sous l'action du permanganate rendu acide, ce qui correspond aux rapports suivants :

Acide tartrique. Acide formique.

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique}} + O^6 = 2\,\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique}} + 4CO^2 + 2HO.$$

Dans l'une des séries d'expériences que j'ai instituées pour vérifier l'exactitude de ces rapports, j'ai cherché à tenir compte de l'influence que peuvent exercer la température du mélange et l'excès plus ou moins considérable du réactif employé.

L'essai n° I a été effectué en présence d'un faible excès de permanganate, et la température n'a pas été élevée au-dessus du point nécessaire pour déterminer la réaction (56 degrés environ).

Essai n° II. Même excès de permanganate; la température a été portée jusqu'à 80 degrés.

Essai n° III. Excès de permanganate plus considérable. Température, 80 degrés.

	I.	II.	III.
Acide tartrique pur.	$0^{gr},094$	$0^{gr},1055$	$0^{gr},0975$
Permanganate.....	$(19^c,4)$-$(8^c,9)$	$(21^c,8)$-$(8^c,9)$	$(30^c,2)$-$(17^c,8)$
Nomb. d'équivalents d'oxyg. absorbé..	$6^{éq},15$	$6^{éq},44$	$7^{éq},01$

Les dosages d'acide carbonique font également ressortir l'influence de la température sur le degré d'oxydation de l'acide tartrique, car, dans les conditions de ce dosage, on doit nécessairement chauffer le mélange jusqu'à l'ébullition, et maintenir même cette température pendant quelques minutes.

		I.	II.
	Acide tartrique	$0^{gr},252$	$0^{gr},262$
En poids...	Oxygène absorbé.....	$0^{gr},09408$	$0^{gr},09576$
	Ac. carbonique produit.	$0^{gr},185$	$0^{gr},1873$
En équival..	Oxygène absorbé.....	$7^{éq},00$	$6^{éq},85$
	Ac. carbonique produit.	$5^{éq},00$	$4^{éq}.86$

On remarquera que, si l'on représente par n le nombre d'équivalents d'oxygène absorbé par l'acide tartrique, l'acide carbonique produit s'exprime par $(n - 2)$; on peut conclure de cette relation que, dans l'oxydation de l'acide tartrique, la portion du carbone non transformée en acide

carbonique CO^2, reste combinée d'après le rapport CO, qui est celui de l'acide formique, abstraction faite des éléments de l'eau :

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + O^n - (CO^2)^{(n-2)} = (CO)^{(10-n)} + (HO)^6 \text{ (1)}.$$

J'ai d'ailleurs constaté la présence de l'acide formique en combinant cet acide avec la baryte et l'oxyde de plomb; la réaction que j'ai signalée page 338 m'a permis en outre de doser l'acide formique dans la liqueur même où il s'est produit, et j'ai reconnu ainsi qu'en rendant la dissolution de l'acide tartrique successivement acide et alcaline au contact du permanganate de potasse, tout le carbone est transformé en acide carbonique, par l'absorption de 10 équivalents d'oxygène, dont 6 ou 7 dans la liqueur acide, et le surplus dans la liqueur alcaline.

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{12} + O^6}_{\text{Milieu acide.}} = 2HO + 4CO^2 + 2C^2H^2O^4.$$

$$\underbrace{2C^2 H^2 O^4 + O^4}_{\text{Milieu alcalin.}} = 4CO^2 + 4HO.$$

	I.	II.
Acide tartrique.	$0^{gr},123$	$0^{gr},117$
Permanganate.	$21^c,3$	$20^c,4$
Nombre d'équivalents d'oxygène absorbé.	$9^{éq},98$	$10^{éq},02$

§ VI. — *Acide malique.*

On sait que l'acide malique ne diffère de l'acide tartrique, sous le rapport de sa composition, que par deux équivalents d'oxygène en moins. Les transformations que le permanganate de potasse fait éprouver à ces deux acides pré-

---

(1) Pour me conformer à l'écriture généralement adoptée par les chimistes, j'ai assigné aux coefficients la place occupée par les exposants dans l'écriture algébrique.

sentent aussi de frappantes analogies, et en attendant que j'aie pu compléter cette étude, je me bornerai à signaler les principaux résultats que j'ai observés.

En présence de l'acide sulfurique, l'acide malique absorbe une proportion d'oxygène qui est au minimum de 8 équivalents, et dépasse rarement 9 équivalents. Les produits d'oxydation paraissent donc se former dans les mêmes rapports que ceux de l'acide tartrique.

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + O^6 = 2C^2H^2O^4 + 4CO^2 + 2HO.$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + O^8 = 2C^2H^2O^4 + 4CO^2 + 2HO.$$

Comme pour l'acide tartrique, la réaction n'a lieu qu'avec l'aide de la chaleur, et nécessite, pour se compléter, l'emploi d'un excès de permanganate.

La proportion d'acide carbonique produit a été trouvée, dans une expérience, de 5 équivalents pour une absorption de 9 équivalents d'oxygène; ce résultat est également d'accord avec ceux que m'a fournis l'acide tartrique. Enfin la dissolution du bimalate de chaux pur ayant été rendue successivement acide et alcaline au contact du permanganate, la proportion d'oxygène absorbé dans cette double opération a été de 12 équivalents, ce qui correspond à la transformation totale du carbone en acide carbonique, d'après les rapports :

$$C^8H^6O^{10} + O^{12} = 8CO^2 + 6HO.$$

J'ajouterai à ces observations que l'asparagine ne réagit nullement sur le permanganate, même à la température de l'ébullition. On sait d'ailleurs, depuis les recherches de M. Demondésir, que l'asparagine n'est pas identique avec l'amide malique, dont elle présente la composition.

§ VII. — *Acide citrique.*

La réaction du peroxyde de manganèse sur l'acide citrique n'a pas encore été établie, et bien que, d'après M. Persoz, elle ne donne pas lieu à la formation de l'acide formique, l'opinion contraire a été énoncée par plusieurs auteurs.

Lorsqu'on verse le permanganate de potasse dans une solution d'acide citrique additionnée d'acide sulfurique, on n'observe pas à froid de décoloration; mais vers 80 degrés, la réaction a lieu subitement, et en même temps il se produit une effervescence d'acide carbonique accompagnée d'une odeur d'acétone.

Le suroxyde de manganèse artificiel (1) se comporte tout à fait comme le permanganate; quant à l'oxyde naturel (pyrolusite), l'énergie de son action dépend de sa pureté et de son état de cohésion.

Je me suis d'abord appliqué à recueillir le produit volatil dont l'odeur me rappelait celle de l'acétone. Dans ce but, j'ai fait réagir, en quatre ou cinq opérations successives, 500 grammes de peroxyde de manganèse, 600 grammes d'acide sulfurique et 3 à 4 litres d'eau sur 100 grammes d'acide citrique ajouté par petites portions, et j'ai réuni les produits condensés dans un récipient convenablement refroidi. Ces produits ont été soumis à la distillation fractionnée, puis la partie la plus volatile a été mêlée avec du chlorure de calcium qui, en se dissolvant, a séparé le liquide en deux couches. La couche surnageante, rectifiée deux ou trois fois au contact de la baryte anhydre, présentait la composition suivante :

---

(1) J'ai employé le suroxyde produit par la réaction du sulfate de manganèse sur le permanganate de potasse.

	Calculé (Acétone = $C^6 H^6 O^2$)	Trouvé.
Carbone......	62,1	61,7
Hydrogène....	10,3	10,3

L'acétone ainsi obtenue bout à 56°,7 dans un vase de platine et sous la pression de $0^{m},757$; son odeur est éthérée, pénétrante et plus agréable que celle du produit de la distillation sèche des acétates. Mélangée avec son volume d'ammoniaque liquide et de sulfure de carbone, elle donne lieu, après un contact de deux ou trois jours, à la formation des cristaux jaunes que M. Hlasiwetz a décrits. J'ai reconnu, non sans surprise, qu'elle dissout le permanganate sans être altérée, même à la température de l'ébullition. Ce réactif peut servir non-seulement à constater la pureté de l'acétone, mais encore à la dépouiller des matières oxydables qui s'y trouvent fréquemment mélangées. C'est ainsi que l'acétone des acétates, même rectifiée sur la chaux vive, m'a paru toujours plus ou moins impure; mais, après avoir été distillée au contact d'un excès de permanganate, elle a présenté tous les caractères de l'acétone pure, et son odeur, auparavant un peu empyreumatique, était devenue tout à fait semblable à celle de l'acétone que j'avais produite par l'oxydation de l'acide citrique.

Bien que l'acide carbonique et l'acétone semblent constituer les éléments essentiels de la réaction effectuée sur une quantité notable d'acide citrique, j'ai pu m'assurer qu'ils ne sont pas les seuls, et qu'il se forme en même temps d'autres produits, dont la proportion semble surtout augmenter lorsqu'on opère sur de très-petites quantités (1 à 2 décigrammes) et en présence d'un grand excès de permanganate. En effet, l'acétone que j'ai obtenue était accompagnée d'une substance volatile dont l'odeur, très-irritante, affecte d'une manière douloureuse les yeux et les organes respiratoires. Cette substance réduit à froid le permanganate, et lorsque je traitais par la baryte caustique ou par

un alcali les produits distillés, elle se résinifiait promptement en prenant une couleur brune. D'un autre côté, les produits distillés en premier lieu ont toujours une réaction acide, et en les saturant par l'eau de baryte, j'ai obtenu de petites quantités d'un sel gommeux, un peu coloré et très-soluble, qui, décomposé par l'acide sulfurique, répand une odeur piquante, analogue à celle de l'acide acétique.

Ces caractères semblent se rapporter à ceux de l'acroléine (1) et de son dérivé par oxydation, l'acide acrylique; j'aurais désiré recueillir à cet égard des données encore plus certaines, mais d'une part le point d'ébullition de l'acroléine (52 degrés), très-voisin de celui de l'acétone, m'a empêché d'isoler la première de ces substances; et d'autre part, la faible proportion et l'état incristallisable du sel de baryte ne m'ont pas permis jusqu'à présent d'en compléter l'examen. J'ai d'ailleurs lieu de supposer que ce sel était mélangé de formiate, car, desséché à 120 degrés, il renfermait 62 pour 100 de baryte, proportion intermédiaire entre celles du formiate et de l'acrylate; on sait que l'acide formique a été obtenu par M. Redtenbacher comme produit d'oxydation de l'acroléine et de l'acide acrylique, et cette observation vient à l'appui de l'hypothèse que j'avance. Quoi qu'il en soit, on peut assez facilement se rendre compte de ces diverses réactions, soit que l'acétone, $C^6 H^6 O^2$, en s'oxydant à l'état naissant, produise l'acroléine, $C^6 H^4 O^2$, soit que l'acroléine résulte en même temps que l'acétone, et par l'action des mêmes causes, de l'oxydation directe de l'acide citrique (2).

Bien que ces produits secondaires compliquent nécessairement la réaction principale, j'ai cependant cherché à

---

(1) Il me semblerait plus difficile de les appliquer à l'aldéhyde mésitique, $C^6 H^4 O^2$, de M. Kane; ce corps est d'ailleurs isomère de l'acroléine.

(2) MM. Cahours et Hofmann ont déjà obtenu l'acroléine par l'oxydation de l'alcool allylique, $C^6 H^6 O^2$, isomère de l'acétone.

évaluer, comme je l'ai déjà fait pour l'acide tartrique, les rapports numériques de cette réaction. Si l'on remarque en effet que la production de l'acroléine et de l'acide acrylique ne tend pas à modifier la proportion de l'acide carbonique dégagé, il pourra sembler utile de déterminer celle-ci avec exactitude ; c'est à quoi je suis parvenu en recueillant sur le mercure les gaz fournis par le mélange soumis à l'ébullition. J'ai trouvé ainsi que la proportion d'acide carbonique est constamment de 17 à 18 équivalents pour 2 équivalents d'acide citrique, ce qui conduit à l'expression suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{8}O^{14}, 2HO)}_{\text{Acide citrique cristallisé.}} + O^{20} = \underbrace{C^{6}H^{6}O^{2}}_{\text{Acétone.}} + 18CO^{2} + 12HO,$$

d'où il résulterait que les trois quarts du carbone de l'acide citrique sont transformés en acide carbonique.

J'ai appliqué en outre la méthode décrite ci-dessus au dosage de l'oxygène absorbé par l'acide citrique ; j'ai pu observer ainsi les faits suivants :

1°. L'acide citrique, $C^{12}H^{8}O^{14}$, 2HO, chauffé avec un mélange de permanganate de potasse et d'acide sulfurique étendu d'eau, absorbe une proportion d'oxygène qui, suivant la température employée, varie de 24 à 30 équivalents pour 2 équivalents d'acide ; le suroxyde de manganèse artificiel produit une oxydation à peu près aussi énergique.

2°. Le mélange d'acide citrique et de permanganate, rendu alternativement acide et alcalin, n'absorbe jamais assez d'oxygène pour que tout le carbone soit transformé en acide carbonique : ce résultat, différent de celui que j'ai signalé pour l'acide tartrique, s'explique aisément par la production de l'acétone que le permanganate ne peut décomposer. La proportion d'oxygène absorbé de cette manière a été, au maximum, de 32 équivalents (au lieu de 36).

D'après ces observations, d'une part, la proportion d'acide carbonique dégagé se montre à peu près constante et

correspond aux rapports exprimés par l'équation précédente, et, d'autre part, l'absorption d'oxygène varie au contraire entre certaines limites définies; elle est en outre toujours supérieure à celle qui résulterait des rapports indiqués, mais ce fait trouve son explication dans la formation des produits d'oxydation secondaire dont j'ai parlé (acroléine, acide acrylique, acide formique, etc.). La proportion de ces produits semble d'ailleurs s'accroître beaucoup dans les conditions du dosage, que j'effectuais nécessairement sur de petites quantités d'acide citrique.

Les faits que je viens d'exposer se prêtent à plusieurs rapprochements que je crois utile de signaler. Je rappellerai d'abord les expériences de Robiquet qui, en chauffant l'acide citrique au contact de l'acide sulfurique concentré, ou même en le soumettant simplement à la distillation sèche, a recueilli un liquide volatil qu'il a reconnu être identique à l'acétone. D'un autre côté, en faisant réagir le chlore et le brome sur l'acide citrique, plusieurs autres chimistes ont découvert un certain nombre de composés qui peuvent être considérés comme se rattachant par substitution à l'acétone ou à l'un de ses isomères. Tels seraient l'acétone tribromée, $C^6H^3Br^3O^2$, de M. Cahours, l'acétone pentachlorée, $C^6HCl^5O^2$, de M. Stædeler, et le produit auquel M. Plantamour avait assigné la formule

$$C^8Cl^8O^3,$$

mais qui, d'après M. Stædeler, présenterait la composition de l'acétone hexachlorée, $C^6Cl^6O^2$.

En terminant, je me bornerai à faire remarquer que jusqu'ici l'acétone a été obtenue seulement comme produit pyrogéné, et bien qu'elle soit moins oxygénée que l'acide citrique, il n'en résulte pas moins de la réaction précédente, qu'elle peut dériver de cet acide par suite d'une véritable oxydation.

MÉMOIRE SUR LES GLYCOLS OU ALCOOLS DIATOMIQUES;

PAR M. AD. WURTZ.

Présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 3 janvier 1859.

On sait que les travaux mémorables de M. Chevreul ont établi une analogie évidente entre les corps gras neutres et les éthers composés, et par suite entre la glycérine et l'alcool. Cette analogie s'est révélée d'abord par les phénomènes de la saponification de tout point comparables, et par les conditions qui les provoquent et les accompagnent et par la nature des produits formés, aux dédoublements des éthers composés. Parmi les preuves les plus concluantes qu'on puisse citer à cet égard, nous rappellerons ici le fait si bien établi par M. Chevreul de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres, dans les procédés de la saponification, fait qui s'est vérifié plus tard pour les éthers composés. MM. Dumas et Boullay ont démontré, en effet, que la combinaison des acides avec l'alcool était toujours accompagnée de la formation et de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et que réciproquement les éthers composés pour se dédoubler en acides et en alcool avaient besoin d'absorber les éléments de l'eau, réactions fondamentales et qui, pour la première fois dans ce travail vraiment classique, ont été exprimées par des formules atomiques.

En interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul et Lecanu dans la saponification de la stéarine, Gmelin a été amené à conclure que 1 équivalent de cette substance renfermait pour 1 équivalent de glycérine 2 équivalents d'acide stéarique (considéré comme bibasique), moins les éléments de 8 équivalents d'eau, et qu'en général les corps gras neutres représentaient des combinaisons conjuguées de 1 atome de glycérine avec 2 atomes d'un acide bibasique ou 4 ato-

mes d'un acide monobasique moins 8 atomes d'eau (1). Plus tard, M. Duffy (2) a montré que la quantité de stéarine qui en se saponifiant forme 1 équivalent d'acide stéarique ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine. On pouvait en conclure que la quantité de stéarine qui fournit par la saponification 3 équivalents d'acide stéarique, perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que par conséquent 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. Mais M. Duffy n'a pas su tirer de ses expériences cette conclusion importante. Ce chimiste appelait 1 équivalent de stéarine la quantité de ce corps qui donne par la saponification 1 équivalent d'acide stéarique, et il était réservé à M. Berthelot de montrer que le vrai équivalent de la stéarine est la quantité de ce corps qui, en se saponifiant, se dédouble en 3 équivalents d'acide stéarique et en 1 équivalent de glycérine. Par de nombreuses expériences synthétiques, M. Berthelot a prouvé que pour se saturer complétement, la glycérine se combine à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau.

On sait, d'un autre côté, que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent à un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau. M'appuyant sur ces faits, il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et les alcools ordinaires des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complétement, se combineraient à 2 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions que personne n'avait énoncées ni explicitement ni implicitement.

---

(1) *Handbuch der organischen Chemie*, tome IV, page 199, 1848.
(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome V, page 309, janvier 1853.

J'ai réussi à former une série de composés, intermédiaires entre les alcools proprement dits et la glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et les éthers composés. Je nomme ces substances *glycols* ou *alcools diatomiques :* glycols, pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part, à l'alcool de l'autre ; alcools diatomiques, pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés, savoir une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

Les glycols que j'ai obtenus jusqu'aujourd'hui sont au nombre de quatre, savoir :

Le glycol ordinaire........	$C^2H^6O^2$,
Le propylglycol...........	$C^3H^8O^2$,
Le butylglycol............	$C^4H^{10}O^2$,
L'amylglycol.............	$C^5H^{12}O^2$.

Je les ai obtenus artificiellement, par synthèse, à l'aide du gaz oléfiant et de ses homologues. On sait que ces hydrogènes carbonés s'unissent directement au chlore et au brome pour former des combinaisons analogues à la liqueur des Hollandais, et que le gaz oléfiant et le gaz propylène se combinent même à l'iode. Ces composés renferment 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode. J'ai réussi à les transformer directement en éthers des glycols en les traitant par les sels d'argent secs. Les éthers des glycols étant donnés, il suffit de les décomposer par les alcalis pour isoler les glycols eux-mêmes.

Supposons qu'on ait fait réagir sur 1 équivalent de bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$, par exemple, 2 équivalents d'acétate d'argent, il se formera par double décomposition du bromure d'argent et du glycol diacétique. Dans cette réaction, les 2 équivalents de brome se sont portés sur les 2 équivalents d'argent, et le radical C^2H^4, se substituant à ces 2 équivalents d'argent dans les 2 molécules d'acétate

d'argent, relie l'un à l'autre les restes de ces molécules de manière à former la nouvelle combinaison. On a, en effet,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3AgO^2\\C^2H^3AgO^2\end{matrix}\right\}}_{\text{2 équiv. d'acétate d'arg.}} + \underbrace{C^2H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^2H^3 & & O^2\\C^2H^3 & C^2H^4 & O^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2AgBr$$

ou

$$2\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O + C^2H^4Br^2 = \left\{\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AgBr.$$

La réaction est déterminée par la puissante affinité du brome pour l'argent. Dans mon *Mémoire* sur l'alcool butylique (1), j'ai montré le premier qu'on pouvait tirer parti de cette affinité pour former des éthers composés. Depuis, cette *méthode des sels d'argent* a été employée avec succès par beaucoup de chimistes. Je m'en suis servi dans tout le cours de mes recherches sur la synthèse d'alcools polyatomiques. Elle ne laisse pas que d'être dispendieuse, circonstance qui a empêché jusqu'ici la préparation des glycols sur une grande échelle. Je n'ai pu encore opérer que sur quelques centaines de grammes de glycol et de propylglycol, et, pour les préparer, j'ai employé successivement une quinzaine de kilogrammes d'acétate d'argent. Si les recherches que je vais exposer, et qui m'ont occupé pendant trois années, ne sont pas encore aussi complètes qu'on pourrait le désirer, si quelques-uns des résultats annoncés ne sont pas établis avec toute la rigueur nécessaire, je prie le lecteur d'attribuer ces imperfections à la difficulté que j'ai éprouvée à me procurer la matière première de mes opérations.

PRÉPARATION DU GLYCOL.

J'ai obtenu d'abord le glycol en faisant réagir l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent. L'action est instantanée et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 153; 1854.

violente. Pour la diriger convenablement, on opère ainsi qu'il suit : on pulvérise séparément 5 grammes d'iodure d'éthylène et 6 grammes d'acétate d'argent sec, on les mêle et on introduit rapidement le mélange dans un ballon. Aussitôt la réaction se déclare sans qu'on ait besoin de chauffer; des vapeurs blanches abondantes, mêlées de quelques vapeurs d'iode, se dégagent. On les conduit, à l'aide d'un tube recourbé, dans un récipient refroidi. Pendant que cette réaction s'achève, on introduit dans un second ballon un autre mélange de 5 grammes d'iodure d'éthylène et de 6 grammes d'acétate d'argent, en opérant comme on vient de l'indiquer. Le premier ballon, qui a eu le temps de se refroidir, reçoit ensuite un troisième mélange. On continue ainsi à introduire alternativement dans les deux ballons les mélanges d'acétate et d'iodure jusqu'à ce que la provision s'en trouve épuisée. Ce fractionnement est nécessaire. Si l'on opérait sur des masses plus considérables, la réaction se déclarerait dans le mortier pendant le mélange, et il serait impossible de la maîtriser. On place ensuite les ballons, munis d'un tube recourbé, dans un bain d'huile que l'on chauffe graduellement jusque vers 300 degrés. Il passe d'abord de l'acide acétique coloré par de l'iode, puis la température s'élève graduellement jusque vers 250 degrés. Le liquide qui passe dans le récipient est fortement coloré par de l'iode libre. On le soumet à la distillation fractionnée, en recueillant à part, 1° ce qui passe avant 140 degrés, 2° ce qui passe entre 140 et 200 degrés, 3° ce qui passe au-dessus de 200 degrés. Les parties volatiles avant 140 degrés renferment principalement de l'acide acétique : on les rejette.

Le glycol diacétique prédomine dans les portions qui ont passé entre 140 et 200 degrés; cependant cette partie du liquide distillé renferme encore de l'acide acétique (peut-être de l'acide acétique anhydre), et est très-colorée par de l'iode libre. Par de nouvelles distillations fractionnées, on peut en séparer du diacétate de glycol pur et incolore,

bouillant vers 187 degrés. Cependant, lorsqu'on veut faire servir ce liquide à la préparation du glycol, il est inutile de le purifier complétement. On peut en extraire le glycol par l'une ou l'autre des deux méthodes qui vont être exposées plus loin. Quant à la portion du liquide qui a passé au-dessus de 200 degrés, elle renferme un composé acétique très-peu volatil. Lorsqu'on la soumet à la distillation, ce composé ne passe qu'au-dessus de 260 degrés. J'en ai fait diverses analyses qui me portent à penser que ce composé est une acétine de la glycérine $C^2H^6O^3$ inférieure à la glycérine ordinaire et renfermant le radical triatomique acétylène C^2H^3 (1). C'est évidemment un produit accessoire de

(1) Je donne ici le détail des expériences et des analyses que j'ai faites avec le composé dont il s'agit.

$0^{gr},331$ de ce liquide bouillant de 250 à 260 degrés ont donné 0,560 d'acide carbonique et 0,177 d'eau.

$0^{gr},288$ d'un produit provenant d'une autre préparation et bouillant au-dessus de 260 degrés ont donné 0,492 d'acide carbonique et 0,163 d'eau.

Ces analyses donnent en centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.	$C^8H^{12}O^6$.
Carbone.......	46,1	46,5	47,0
Hydrogène.....	5,9	6,2	5,9
Oxygène.......	"	"	46,1
			100,0

Ces analyses s'accordent sensiblement avec la formule

$$C^8H^{12}O^6$$

qui représente la nouvelle triacétine

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ (C^2H^3O)^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

$2^{gr},42$ du dernier produit ont été saponifiés par un excès d'eau de baryte dans un tube scellé à la lampe qui a été exposé pendant quelques heures à la chaleur d'un bain-marie. Le liquide oléagineux s'est rapidement dissous dans la baryte. La réaction étant terminée, on a laissé refroidir, on a fait passer à travers le liquide un courant d'acide carbonique, on a fait bouillir et on a filtré. La solution évaporée au bain-marie a été traitée par l'alcool absolu qui a laissé de l'acétate de baryte. L'alcool a abandonné après l'éva-

la réaction de l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent, formé sans doute en raison de la violence de la décomposition et par suite d'une action oxydante exercée par le sel d'argent. Je n'en ai jamais observé la formation lorsque, pour modérer la réaction, j'ai ajouté de l'acide acétique cristallisable au mélange d'acétate d'argent et d'iodure d'éthylène.

On peut substituer avec avantage le bromure d'éthylène à l'iodure pour la préparation du glycol. Pour 100 parties de bromure, on prend 180 parties d'acétate d'argent sec, préparé par double décomposition avec l'acétate de soude et le nitrate d'argent. On mêle les deux substances dans un mortier, en ajoutant une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour former une pâte molle. On introduit cette pâte dans un matras à long col, que l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction s'accomplit lentement, mais complétement, dans ces circonstances.

---

poration une petite quantité d'un liquide incolore, sirupeux, doué d'une saveur sucrée, et qui a été abandonné pendant vingt-quatre heures dans le vide sec. Ce liquide a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,261 ont donné 0,379 d'acide carbonique et 0,231 d'eau, ou en centièmes :

		$C^2H^6O^3$	$C^3H^8O^3$.
Carbone....	39,1	30,7	39,1
Hydrogène..	9,8	7,6	8,6

Les nombres obtenus s'éloignent considérablement de ceux qu'exige la formule

$$C^2H^6O^3$$

et s'accordent plutôt avec celle de la glycérine elle-même. Mais je ne regarde pas comme probable la formation d'un composé glycérique proprement dit, dans la réaction dont il s'agit, et je suis plutôt porté à attribuer l'écart considérable que l'on remarque entre les résultats obtenus et ceux qu'exigerait la formule

$$C^2H^6O^3,$$

à la présence d'un peu d'alcool dans le produit analysé. Il est à remarquer d'ailleurs, que ce produit n'a été obtenu qu'en petite quantité, et qu'il n'a pas pu être purifié par la distillation dans le vide. Tels qu'ils sont, les résultats analytiques obtenus ne permettent aucune conclusion définitive relativement à la nature du liquide en question et de la combinaison acétique dont il dérive.

Elle est terminée lorsqu'une petite portion du mélange, exprimée entre du papier, laisse un résidu entièrement fusible de bromure d'argent. On laisse alors refroidir, on épuise par l'éther le contenu du ballon, on distille la solution éthérée, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther et puis à feu nu. L'acide acétique passe à 120 degrés, et lorsqu'il a distillé, la température s'élève graduellement jusque vers 200 degrés. On recueille séparément le liquide qui passe à partir de 140 degrés. Il est encore acide, mais il est formé en grande partie par du glycol diacétique.

Qu'il ait été obtenu avec l'iodure ou avec le bromure d'éthylène, ce liquide sert à la préparation du glycol. On peut employer à cet effet deux méthodes différentes. La première consiste à traiter le glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec, la seconde à le décomposer par une solution concentré d'hydrate de baryte. Je vais décrire ces deux méthodes.

Décomposition du glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec. — Le liquide acide bouillant de 140 degrés jusque vers 200 degrés et qui renferme le glycol est soumis à une nouvelle distillation fractionnée qui a pour but de le débarrasser de la plus grande partie de l'acide acétique libre qu'il renferme encore. On ne recueille à cet effet que ce qui passe au-dessus de 150 degrés. Le produit incolore et encore acide est introduit dans un ballon et traité par de l'hydrate de potasse récemment chauffé au rouge et pulvérisé. Une vive réaction se manifeste aussitôt, et le mélange s'échauffe considérablement. Il faut avoir soin d'ajouter l'alcali par petites portions seulement et de plonger le ballon dans de l'eau froide. Il se forme de l'acétate de potasse, et du glycol est mis en liberté, selon la réaction :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol diacétique.}} + 2KHO = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{2\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acétate de potasse.}},$$

Peu à peu le mélange se solidifie dans le ballon. On continue l'addition de la potasse jusqu'à ce que l'on en ait introduit un peu plus de la moitié du poids du liquide employé. Cette quantité est insuffisante pour opérer la décomposition complète du glycol diacétique. Mais il est préférable d'effectuer cette décomposition en deux temps, comme nous allons l'indiquer.

En effet, à moins de déterminer par un essai préalable la quantité d'acide acétique libre et combiné que le liquide renferme, il serait difficile de mettre précisément la quantité de potasse nécessaire pour le saturer exactement, et d'un autre côté il y aurait un grave inconvénient à ajouter un excès de potasse. Il vaut donc mieux faire une première saturation incomplète, sauf à la compléter plus tard.

Le ballon renfermant la masse solidifiée est introduit dans un bain d'huile que l'on chauffe graduellement jusque vers 250 à 300 degrés. Il passe un liquide ordinairement un peu coloré en jaune. A ce liquide, qui renferme du glycol et l'excès de glycol acétique, on ajoute maintenant de la potasse caustique avec précaution et en ayant soin de chauffer entre deux additions successives d'alcali. Le liquide se maintient neutre, tant qu'il renferme du glycol acétique non décomposé; il devient alcalin dès que tout l'acide acétique se trouve saturé par la potasse et qu'on en a ajouté un léger excès. A ce moment, qu'il est facile de déterminer avec précision, l'opération est terminée, et il ne reste plus qu'à distiller de nouveau au bain d'huile, comme on vient de l'indiquer. Le liquide obtenu par cette distillation n'est pas du glycol pur : il renferme encore de l'eau et quelques traces d'un produit oléagineux et empyreumatique. Pour séparer ces impuretés, il suffit de soumettre le produit obtenu à une nouvelle distillation, et de recueillir à part ce qui passe au-dessus de 180 degrés.

Décomposition du glycol diacétique par l'hydrate de baryte. — On emploie directement le liquide acide bouil-

lant de 140 degrés à 200 degrés dont la préparation a été décrite plus haut et, sans le soumettre à une nouvelle distillation, on le décompose par une solution bouillante et saturée d'hydrate de baryte. La décomposition est immédiate, dès que l'acide acétique libre se trouve saturé par la baryte. On ajoute la solution alcaline par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline. On chauffe ensuite pendant une heure ou deux, et si la réaction alcaline se manifeste encore au bout de ce temps, on peut considérer la décomposition comme complète. On enlève alors l'excès de baryte en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur alcaline, et on évapore au bain-marie la solution filtrée, qui renferme de l'acétate de baryte et du glycol. Cette évaporation ne doit pas être poussée trop loin; en effet, quoique la tension de la vapeur de glycol soit faible vers 100 degrés, il s'en échappe néanmoins une petite quantité avec la vapeur d'eau. On arrête donc l'évaporation dès que l'acétate de baryte commence à se déposer dans le sein de la solution chaude, on laisse refroidir et on ajoute à la liqueur 2 fois son volume d'alcool concentré. On obtient ainsi un abondant précipité d'acétate de baryte que l'on sépare par le filtre. La liqueur alcoolique est chauffée au bain-marie jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé. La vapeur d'alcool n'entraîne pas une quantité sensible de glycol. On place ensuite le ballon dans un bain d'huile et l'on continue la distillation, un thermomètre plongeant dans la vapeur. La température se maintient longtemps entre 100 et 110 degrés; dès que ce dernier point est dépassé, le thermomètre s'élève rapidement vers 180 degrés. A ce moment on change de récipient pour recevoir le glycol qui distille maintenant. On achève cette distillation en élevant graduellement la température du bain d'huile jusque vers 300 degrés. Le ballon doit être spacieux, car il arrive souvent que le contenu se boursoufle, circonstance qui est due à la présence d'une certaine quantité d'acétate de baryte dans le liquide que l'on distille.

Quant au liquide aqueux qui a passé avant entre 100 et 180 degrés et qu'on a recueilli dans un récipient séparé, il renferme du glycol en dissolution. On l'abandonne dans une étuve à l'évaporation spontanée. Le glycol reste et peut être purifié par distillation.

En résumé : décomposition du bromure d'éthylène par l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique cristallisable, traitement du glycol acétique ainsi formé par l'hydrate de baryte, voilà le procédé auquel je donne la préférence. Il donne un rendement satisfaisant. Ainsi, dans une opération où l'on avait employé 350 grammes de bromure d'éthylène et 620 grammes d'acétate d'argent, on a obtenu 230 grammes de liquide acétique bouillant au-dessus de 140 degrés et 47 grammes de glycol pur (1).

PROPRIÉTÉS DU GLYCOL.

A l'état de pureté le glycol est un liquide incolore, un peu visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée. Sa densité à 0 est de 1,125. Sa densité de vapeur a été trouvée de 2,164.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.....	$0^{gr},056$
Température de la balance....	23°
Température du bain........	292°
Baromètre................	$0^{m},7589$
Capacité du ballon..........	$330^{cc},5$
Air restant................	0

(1) J'ai constaté que l'acétate de soude et l'acétate de plomb sont décomposés par le bromure d'éthylène, en présence de l'acide acétique cristallisable. Mais l'action est lente et incomplète. J'étais occupé de ces essais lorsque j'ai reçu une Note de M. Atkinson « Sur le monoacétate de glycol et sur la préparation du glycol. » M. Atkinson décompose une *solution alcoolique* d'acétate de potasse, par le bromure d'éthylène. Les produits de la réaction sont du bromure de potassium, du glycol monoacétique, de l'acide acétique et de l'éther acétique. J'ai pu me convaincre que ce procédé donne de fort bons résultats. Il est employé depuis quelque temps dans mon laboratoire avec certaines modifications que j'indiquerai en analysant la Note de M. Atkinson dans le prochain cahier de ces *Annales*.

La densité de vapeur théorique est de 2,146, l'équivalent correspondant à 2 volumes de vapeur (1).

Le glycol bout de 197 degrés à 197°,5 sous la pression de 0m,7645, la boule et la tige du thermomètre étant baignés par la vapeur, et un fil de platine plongeant dans le liquide. Il distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. La moindre trace d'eau, et surtout de glycol acétique, déprime le point d'ébullition de quelques degrés.

Lorsqu'on refroidit le glycol à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il devient gommeux sans se solidifier tout à fait.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^2 H^6 O^2 \ (2),$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0gr,226 de matière ont donné 0,202 d'eau et 0,3235 d'acide carbonique.

II. 0gr,4005 de matière ont donné 0,355 d'eau et 0,573 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	39,03	39,01	C^2....	38,71
Hydrogène...	9,92	9,83	H^6.....	9,67
Oxygène.....	»	»	O^2....	51,62
				100,00

La formule

$$C^2 H^6 O^2$$

est d'ailleurs confirmée par la densité de vapeur indiquée plus haut. On voit que cette formule ne diffère de celle de l'alcool que par 2 équivalents d'oxygène que le glycol renferme en plus.

(1) $H^2 O$ = 2 volumes.

(2) $C = 12. \ H = 1. \ O = 16.$

Le glycol se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il n'est pas miscible avec l'éther. Néanmoins, ce liquide en dissout une petite quantité. Ces rapports de solubilité sont analogues à ceux que présente la glycérine.

En ce qui concerne ses propriétés dissolvantes, le glycol se trouve placé entre l'eau et l'alcool. Il dissout l'hydrate de potasse avec la plus grande facilité et avec dégagement de chaleur. Il dissout assez d'hydrate de chaux pour prendre une réaction alcaline et pour donner un précipité avec l'acide oxalique. Le carbonate de potasse s'y dissout sensiblement ainsi que le chlorure de sodium et surtout le chlorure de calcium. Le chlorure de zinc s'y dissout avec dégagement de chaleur. Le sublimé y est tellement soluble à chaud, que la liqueur se prend en masse par le refroidissement. Le sulfate de potasse y est à peu près insoluble.

Le chlore réagit moins énergiquement sur le glycol que sur l'alcool; l'action est incomplète et lente à la température ordinaire et à la lumière diffuse. Lorsqu'on chauffe, elle est plus énergique et donne lieu à la formation de produits chlorés bouillant à des températures très-élevées et que je n'ai pas encore examinés.

Au contact de l'acide phosphorique anhydre le glycol noircit. Il se mélange avec l'acide sulfurique en s'échauffant beaucoup et en se colorant à peine. Dans cette réaction, il se forme sans doute un acide analogue à l'acide sulfovinique.

Action du potassium et du sodium sur le glycol. — Lorsqu'on projette un fragment de potassium sur du glycol pur, il se manifeste immédiatement une réaction très-vive : le potassium fond, tournoie avec rapidité à la surface du glycol, finit par s'échauffer au rouge et par enflammer l'hydrogène qui se dégage. Le résidu noircit. Je n'ai pas réussi à modérer cette réaction en refroidissant le glycol et en employant des fragments très-petits de potassium. L'action du sodium est plus calme. Le métal fond et finit par se dissoudre dans la liqueur qui s'échauffe, mais reste parfai-

tement incolore. Il se dégage de l'hydrogène pur. A mesure que l'on ajoute du sodium, l'action se ralentit, la masse s'épaissit et le sodium se dissout plus lentement. Pour dissoudre 3gr,7 de sodium dans 10 grammes de glycol, il est nécessaire, à la fin de l'opération, de plonger dans de l'eau bouillante le vase qui renferme le mélange. On obtient, après le refroidissement, une masse blanche qui renferme le composé $Є^2H^5NaΘ^2$, glycol monosodé, dérivé du glycol par la substitution d'un équivalent de sodium à un équivalent d'hydrogène. — Je ne pense pas cependant que ce soit là l'unique produit de la réaction, et je regarde comme probable qu'indépendamment du glycol monosodé, il se forme, dans ces circonstances, une certaine quantité de glycol disodé, en même temps qu'une quantité correspondante de glycol reste inaltérée. Quoi qu'il en soit, la masse blanche et cristalline renfermant le glycol monosodé étant fondue, au bain d'huile à 190 degrés, avec du sodium, il se dégage encore de l'hydrogène, et l'on obtient une masse blanche, sèche, déliquescente, soluble dans l'alcool absolu, précipitable par l'éther de cette solution, et qui renferme le glycol disodé $\left.\begin{matrix}Є^2H^4\\ Na^2\end{matrix}\right\}Θ^2$. Dans 5 grammes de glycol, je suis parvenu à dissoudre 3gr,4 de sodium, c'est-à-dire une quantité très-voisine de celle qui correspondrait à 2 équivalents. L'eau décompose instantanément le glycol disodé en glycol et en hydrate de soude.

OXYDATION DU GLYCOL.

Action du noir de platine. — Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une goutte de glycol, la température s'élève immédiatement, des vapeurs blanches et répandant l'odeur de caramel se dégagent, le noir de platine rougit en quelques points, et le glycol disparaît en quelques instants, transformé en produits volatils parmi lesquels prédominent l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Cette action

est tellement vive, qu'il est à peine permis de la qualifier d'oxydation lente.

On parvient néanmoins à oxyder le glycol lentement, sous l'influence du noir de platine, en opérant de la manière suivante : Dans un matras à fond plat, on dispose un mélange de noir de platine et d'éponge de platine. On y fait arriver un courant d'acide carbonique, et quand tout l'air est chassé, on introduit dans le ballon du glycol dissous dans 3 fois son volume d'eau, de manière à bien humecter le platine. Au moment du mélange, on observe encore un dégagement de chaleur; mais cette action est limitée; elle tient évidemment à cette circonstance que l'oxygène condensé par le noir de platine n'est pas déplacé ou n'est déplacé qu'incomplétement par l'acide carbonique (1). On engage ensuite dans le col du matras un tube droit, effilé et ouvert à son extrémité, et on abandonne l'appareil ainsi disposé à lui-même. L'air y pénètre peu à peu par diffusion, et l'oxydation du glycol s'accomplit lentement. Au bout de huit à dix jours, le contenu du matras est devenu fortement acide. On l'épuise avec de l'eau bouillante, on sature les liqueurs filtrées avec de la chaux, et on les évapore jusqu'à siccité. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution concentrée et ordinairement colorée du sel de chaux, on obtient un précipité qu'on exprime et qu'on redissout dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, la solution laisse déposer de petits cristaux mamelonnés, combinaison de chaux et d'acide glycolique. Pour les purifier, on les a précipités de nouveau par l'alcool et on a redissous le précipité dans l'eau bouillante. On trouvera plus loin l'analyse du sel ainsi purifié.

Action de l'acide nitrique sur le glycol. — Le glycol se

(1) L'expérience suivante prouve qu'il en est ainsi. Ayant fait passer pendant longtemps un courant de gaz carbonique sur du noir de platine légèrement chauffé dans un large tube, j'ai introduit ce noir dans un ballon rempli d'acide carbonique, et j'y ai fait arriver par une tubulure de l'acide carbonique et par une autre du propylglycol étendu d'eau. Au moment du mélange il y a eu production de chaleur.

dissout dans l'acide nitrique monohydraté, et le décompose énergiquement au bout de quelques instants. Des torrents de vapeurs rouges se dégagent, et, par le refroidissement de la liqueur, on obtient d'abondants cristaux d'acide oxalique. — Avec l'acide nitrique ordinaire, la réaction est un peu moins vive et s'établit plus lentement. On la détermine sur-le-champ en chauffant légèrement. J'ai constaté qu'indépendamment de l'acide oxalique il se forme, dans ces conditions, une certaine quantité d'acide glycolique; mais l'acide oxalique est le produit principal de la réaction. 3 grammes de glycol chauffés avec un excès d'acide nitrique faible ont donné 1gr,285 d'oxalate de chaux, correspondant à 0gr,903 d'acide oxalique sec. On comprend d'ailleurs que l'acide nitrique en excès puisse porter son action sur l'acide oxalique lui-même : le dégagement de l'acide carbonique a été constaté dans la réaction dont il s'agit. — L'acide oxalique se forme en vertu d'une oxydation plus avancée que celle qui donne naissance à l'acide glycolique :

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + O^4 = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + H^4O^2.$$

On peut modérer l'action de l'acide nitrique sur le glycol en disposant les choses comme il suit : Au fond d'un large tube ou d'une éprouvette étroite, on introduit du glycol dissous dans 2 fois son volume d'eau ; on y fait arriver ensuite, à l'aide d'un entonnoir étiré en pointe et plongeant jusqu'au fond de l'éprouvette, d'abord une couche d'eau, et puis une couche d'acide nitrique ordinaire, égale à celle qu'occupe dans le tube le glycol étendu.

On retire ensuite l'entonnoir avec précaution, de manière à ne pas mêler les différentes couches, et on abandonne l'éprouvette à elle-même pendant huit jours. Le mélange se fait peu à peu par diffusion. Dès que l'acide nitrique étendu arrive au contact du glycol, une coloration bleue se manifeste dans cette partie du liquide, et de

petites bulles de gaz commencent à se dégager. Recueillis sur le mercure, ces gaz sont incolores; on y constate facilement la présence de l'acide carbonique et celle du bioxyde d'azote. L'action se propage peu à peu dans les couches supérieures du liquide: elle est terminée lorsque tout dégagement de gaz a cessé. On évapore le liquide acide dans le vide sec au-dessus d'un vase renfermant de la chaux caustique. Au bout de quelques jours il s'est transformé en un sirop épais dans lequel on remarque quelques cristaux d'acide oxalique. On délaye ce sirop dans l'eau, on sature par la chaux, on filtre, on évapore au bain-marie et on ajoute de l'alcool absolu au liquide concentré. Il se forme un dépôt abondant de glycolate de chaux que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. Ce sel renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd à 100 degrés. $0^{gr},870$ en ont perdu 0,194, soit 22,3 pour 100.

Le sel sec a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},3155$, brûlés avec du chromate de plomb, ont donné 0,287 d'acide carbonique et 0,100 d'eau.

II. $0^{gr},434$ ont donné 0,398 d'acide carbonique et 0,133 d'eau.

III. $0^{gr},217$ ont donné 0,1525 de sulfate de chaux.

Je donne ici les résultats de l'analyse du glycolate de chaux obtenu par l'action du noir de platine sur le glycol (page 414).

IV. $0^{gr},371$ du sel sec ont donné 0,343 d'acide carbonique et 0,112 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.				
	Glycolate de chaux par l'acide nitrique.		Glycol. de chaux par le noir de platine.		
	I.	II.			Théorie
Carbone....	24,80	25,00	25,21	C^2...	25,26
Hydrogène..	3,52	3,40	3,35	H^3...	3,15
Calcium....	20,53	«	»	Ca...	21,05
Oxygène....	»	»	»	O^2...	50,54
					100,00

Une solution concentrée et chaude de ce glycolate de chaux a été mêlée avec une solution concentrée de nitrate d'argent. La liqueur a légèrement bruni, et par le refroidissement elle a laissé déposer des paillettes presque incolores de glycolate d'argent dont voici l'analyse :

$0^{gr},534$ de matière ont donné 0,259 d'acide carbonique et 0,081 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.........	13,22	C^2....	13,12
Hydrogène.......	1,68	H^3....	1,63
Argent..........	»	Ag....	59,01
Oxygène.........	»	Θ^3....	26,24
			100,00

Quelques grammes de ce glycolate d'argent ont été décomposés par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée a été évaporée dans le vide. Au bout de quelques jours la solution sirupeuse s'est prise en une masse de cristaux lamellaires. Ces cristaux constituent l'acide glycolique pur (1).

Action de l'hydrate de potasse sur le glycol. — A 5 grammes de glycol pur on a ajouté peu à peu 8 grammes d'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé. Le mélange a été chauffé au bain d'huile vers 250 degrés, dans un ballon surmonté d'un tube de dégagement. La matière s'est boursouflée sans noircir, et a laissé dégager en abondance du gaz hydrogène pur. On en a recueilli 4325 centimètres cubes à 0,768 et à 19 degrés. Le résidu renferme une quantité très-notable d'oxalate de potasse, avec une petite quantité de carbonate et peut-être de glycolate. Redissous dans l'eau, il a donné une solution colorée qui a été neutralisée par l'acide nitrique. Une petite portion de la liqueur neutre a été précipitée par un excès de nitrate d'argent. On a obtenu

(1) Voir à cet égard le Mémoire de M. Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 286, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIII, page 496.

de l'oxalate d'argent; la liqueur filtrée ayant été chauffée, on a observé une réduction du sel d'argent qu'elle tenait encore en dissolution. Le reste de la liqueur renfermant l'oxalate de potasse a été décomposé par l'acétate de plomb. L'oxalate précipité a été lavé, délayé dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On a recueilli quelques grammes d'acide oxalique. Il résulte de ce qui précède que la potasse exerce sur le glycol une action oxydante énergique. L'acide oxalique prédomine de beaucoup parmi les produits de cette oxydation, qui est représentée par l'équation suivante :

$$\mathrm{C^2H^6O^2 + 2\,KHO = C^2K^2O^4 + H^8}.$$

Cette équation rend compte de l'énorme quantité d'hydrogène qui a été recueilli dans l'expérience précédente.

Action de l'acide chlorhydrique sur le glycol. — Du glycol saturé de gaz chlorhydrique a été chauffé au bain-marie dans un tube fermé. Au bout de vingt-quatre heures on a ouvert le tube; l'acide chlorhydrique avait disparu. Le liquide a été saturé de nouveau par ce gaz, et on a chauffé une seconde fois. Le même traitement ayant été répété une troisième fois, le liquide émettait des vapeurs d'acide chlorhydrique. On a jugé alors l'action terminée et on a soumis le produit à la distillation fractionnée. Un peu d'eau chargée d'acide chlorhydrique a passé d'abord, mais bientôt le thermomètre s'est élevé à 110 degrés, s'est maintenu pendant quelque temps entre 110 degrés et 114, et a fini par monter à 130 degrés. Vers 140 tout avait passé à la distillation. Il ne restait donc plus de glycol.

Le produit qui avait passé de 110 à 114, quoique abondant, n'était pas pur; il était acide et renfermait encore de l'eau. Après plusieurs distillations fractionnées, le point d'ébullition des liquides qui avaient passé au-dessus de 114 degrés s'est rapproché de 130 degrés, et on a fini par obtenir un liquide dont le point d'ébullition s'est maintenu à 128 degrés environ. Ce liquide était incolore, neutre au goût, soluble en toutes proportions dans l'eau. Exposé

dans la flamme d'une lampe, il la colorait en vert en brûlant lui-même. Il a donné à l'analyse des résultats qui conduisent à la formule

$$C^2H^5ClO.$$

$0^{gr},262$ du produit bouillant à 128 degrés ont donné 0,155 d'eau et 0,285 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	29,66	C^2...	29,82
Hydrogène....	6,56	H^5...	6,21
Chlore.......	»	Cl...	44,09
Oxygène.....	»	O...	19,88
			100,00

Ce produit résulte évidemment de l'action d'un seul équivalent d'acide chlorhydrique sur 1 équivalent de glycol, et se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^2H^5ClO}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + H^2O.$$

J'indiquerai plus loin la réaction de la potasse sur le glycol monochlorhydrique, et je me réserve d'étudier plus tard l'action que l'ammoniaque exerce sur ce composé. J'ajoute que le glycol monochlorhydrique représente du glycol dans lequel 1 équivalent de chlore est venu prendre la place du groupe HO. Les formules suivantes expriment ces relations :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\HH\end{matrix}\right\}O^2, \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O.\\ \qquad\qquad\qquad\qquad Cl$$

Action du perchlorure de phosphore sur le glycol. — Le perchlorure de phosphore réagit avec une extrême énergie sur le glycol. Chaque fragment qu'on y projette disparaît immédiatement en faisant entendre un bruit analogue

à celui d'un fer rouge que l'on plonge dans l'eau. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Pour modérer la réaction, il convient d'entourer d'un mélange réfrigérant le vase qui contient le glycol. A mesure que l'on ajoute du perchlorure, le mélange s'épaissit, mais il finit par se liquéfier de nouveau lorsque la quantité de perchlorure atteint le rapport de 2 équivalents pour 1 équivalent de glycol. La réaction étant beaucoup moins vive à la fin de l'opération, il est nécessaire, pour la compléter, d'enlever le vase du mélange réfrigérant. Lorsqu'elle est achevée, on soumet à la distillation fractionnée le liquide limpide obtenu, et l'on recueille à part ce qui passe avant 100 degrés. Les portions qui distillent au-dessus de cette température constituent essentiellement du chloroxyde de phosphore. Les premières parties sont formées par un mélange de chloroxyde et de liqueur des Hollandais. On les agite avec de l'eau froide, qui décompose rapidement le chloroxyde. Le résidu est un liquide oléagineux, plus dense que l'eau, neutre, doué d'une odeur aromatique particulière et d'une saveur sucrée. Il a été déshydraté par le chlorure de calcium et distillé. La plus grande partie a passé vers 84 degrés.

$0^{gr},3115$ de ce liquide ont donné 0,120 d'eau et 0,277 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	24,24	C^2...	24,24
Hydrogène..	4,27	H^4...	4,04
Chlore.....	»	Cl^2...	71,72
			100,00

On voit que le liquide analysé présente exactement la composition de la liqueur des Hollandais. Son identité avec le chlorure d'éthylène a d'ailleurs été vérifiée par l'action de la potasse alcoolique. Mêlé avec ce réactif et chauffé

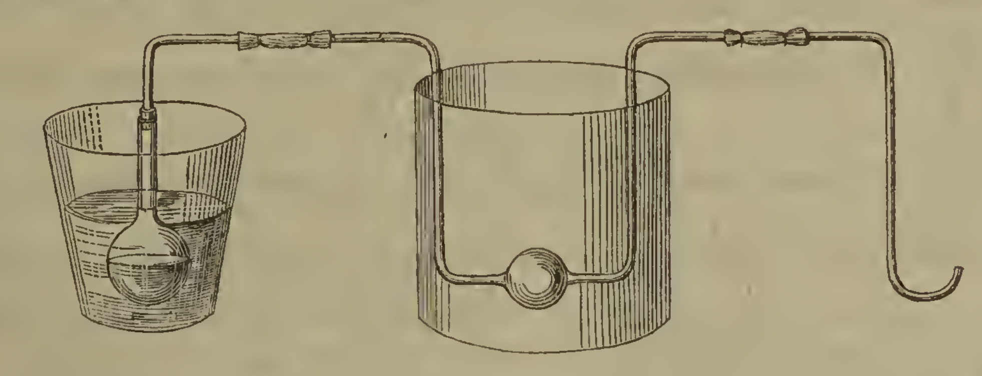
doucement, il a été décomposé avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'un gaz combustible et brûlant avec une flamme éclairante et bordée de vert.

Il résulte de ce qui précède que par l'action du perchlorure de phosphore sur le glycol, il se forme de la liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène. Ce chlorure prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{G^2H^6\Theta^2}_{\text{Glycol.}} + 2\,PhCl^5 = \underbrace{G^2H^4Cl^2}_{\text{Chlorure d'éthylène.}} + 2\,Ph\Theta Cl^3 + 2\,HCl.$$

Les expériences suivantes ont été faites en vue de préparer l'éther du glycol. On sait, d'après les recherches de M. Williamson, que l'éther ordinaire se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool sodé. On a tenté d'abord de réaliser, dans des circonstances analogues, la formation de l'éther du glycol.

Action du bromure d'éthylène sur le glycol disodé. — $8^{gr},4$ de glycol disodé $\left.\begin{matrix} G^2H^4 \\ Na^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2$ ont été introduits dans un ballon avec 12 grammes de bromure d'éthylène. Le ballon a été mis en communication avec un récipient entouré d'un mélange réfrigérant et auquel était adapté un tube de dégagement propre à recueillir les gaz.



L'appareil étant ainsi disposé, on a chauffé le ballon au bain-marie pendant plusieurs heures. Il ne s'est dégagé que quelques bulles d'air. Dans le récipient s'est condensé un liquide très-volatil, inflammable, brûlant avec une flamme fuligineuse et avec dégagement de vapeurs d'acide brom-

hydrique; ce liquide, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle, était du bromure d'aldéhydène, C^2H^3Br.

Le ballon renfermant le résidu ayant été chauffé au bain d'huile à 250 degrés, il a passé une petite quantité d'un liquide d'où l'on a retiré par la distillation $1^{gr},5$ de glycol pur régénéré. Ces faits indiquent que la moitié seulement du glycol sodé a été attaquée par le bromure d'éthylène et que les produits de cette réaction sont du glycol régénéré et du bromure d'aldéhydène selon l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol disodé.}} + \underbrace{2\,C^2H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} = \underbrace{2\,C^2H^3Br}_{\text{Bromure d'aldéhydène.}} + 2\,BrNa + \underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}}$$

Pour prouver qu'il en est réellement ainsi, on a examiné le résidu solide contenu dans le ballon. Dissous dans l'eau, il s'est montré fortement alcalin, preuve évidente qu'il restait du glycol disodé. Il renfermait à l'état de bromure $4^{gr},91$ de brome, c'est-à-dire sensiblement la moitié du brome contenu dans les 12 grammes de bromure d'éthylène employés.

Cette expérience prouve qu'il est impossible, au moins dans les conditions où l'on a opéré, de substituer aux 2 équivalents de sodium du glycol disodé le radical diatomique C^2H^4. Elle tend à démontrer que le composé $\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^2$, qui serait au glycol $\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ ce que l'éther $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2$ est à l'alcool $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$, n'existe réellement pas. En tentant l'expérience dont on vient d'indiquer les résultats, on avait espéré que ce composé se formerait en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^4Br^2 = \left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,BrNa.$$

Action du bromure d'aldéhydène sur le glycol monosodé. — On a voulu s'assurer si l'éther double dont il s'agit

se formerait par l'action du bromure d'aldéhydène sur le glycol monosodé, selon l'équation :

$$\underbrace{C^2H^5NaO^2}_{\text{Glycol monosodé.}} + \underbrace{C^2H^3Br}_{\text{Bromure d'aldéhydène.}} = C^4H^8O^2 + BrNa.$$

On a dissous 7 grammes de sodium dans 18 grammes de glycol, et on a ajouté au glycol monosodé formé 30 grammes de bromure d'aldéhydène. Le mélange a été chauffé pendant plusieurs heures, au bain-marie, dans un grand matras en verre très-épais (1). L'expérience terminée, on a plongé le matras dans un mélange réfrigérant et on en a cassé la pointe effilée. Un gaz violemment comprimé s'est dégagé avec une sorte d'explosion. On en a recueilli plusieurs éprouvettes et on l'a traité par le chlore. Il s'est formé des gouttelettes oléagineuses que la potasse alcoolique a décomposées avec dégagement d'un gaz inflammable et brûlant avec une flamme bordée de vert. D'après cela, il semble que le gaz qui a été ainsi traité était du gaz oléfiant.

Le matras a été chauffé ensuite au bain d'huile, graduellement jusqu'à 300 degrés. A une température élevée, il s'en est dégagé des vapeurs qui se sont condensées en un liquide épais et sucré. Ce liquide, dont on a recueilli 6 grammes, présentait exactement la composition du glycol. Le résidu était formé de bromure de sodium et d'une petite quantité d'un sel de soude soluble dans l'alcool. La solution alcoolique évaporée à siccité, reprise par l'eau et distillée avec quelques gouttes d'acide sulfurique, a donné un liquide acide doué de l'odeur de l'acide acétique, mais réduisant le nitrate d'argent.

Action du chlorure de zinc sur le glycol. — Le glycol dissout le chlorure de zinc anhydre abondamment et avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on abandonne le mélange à

---

(1) Un premier matras dans lequel on avait fait l'expérience avec 10 grammes de glycol, a sauté avec une violente explosion.

lui-même, on n'observe aucune réaction, si ce n'est que le liquidesirupeux se solidifie par le refroidissement. Il se forme sans doute dans cette circonstance une combinaison de glycol et de chlorure de zinc. Par l'action de la chaleur sur ce mélange, il se produit une réaction très-vive. Pour l'étudier, on a introduit 30 grammes de glycol dans un ballon spacieux et on a ajouté peu à peu 50 grammes de chlorure de zinc récemment fondu et pulvérisé. Le ballon, surmonté d'un tube recourbé à angle aigu, a été plongé dans un bain d'huile et chauffé graduellement jusqu'à 250 degrés. Le contenu s'est boursouflé beaucoup et d'abondantes vapeurs se sont dégagées. On les a condensées dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Aucun gaz ne s'est dégagé. L'opération terminée, on a trouvé dans le ballon un résidu noirci, et dans le récipient deux liquides, une couche oléagineuse au-dessus d'un liquide aqueux. On les a séparés à l'aide d'un entonnoir. Le liquide aqueux renfermait deux produits en dissolution : de l'aldéhyde et un liquide volatil vers 70 ou 80 degrés. On l'a distillé en ayant soin de condenser les vapeurs dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant. On a arrêté la distillation lorsque le thermomètre a atteint 95 degrés. Le liquide distillé a été soumis à une seconde rectification. Il a commencé à bouillir à 22 degrés, et on n'a recueilli que ce qui a passé avant 40 degrés. Ce produit était un liquide incolore très-mobile, exhalant l'odeur caractéristique de l'aldéhyde. On l'a étendu de 3 fois son volume d'éther anhydre et on a dirigé dans le mélange un courant de gaz ammoniac. D'abondants cristaux d'aldéhyde-ammoniaque se sont formés. On en a dissous une petite quantité dans l'eau, et on a ajouté à la solution quelques gouttes de nitrate d'argent. En chauffant doucement on a obtenu un miroir d'argent métallique.

Le liquide volatil au-dessus de 40 degrés qui était resté dans le ballon après la distillation de l'aldéhyde, a été traité par quelques fragments de chlorure de calcium sec, qui s'y

est dissous ; en même temps une couche éthérée insoluble s'est formée à la surface de la solution aqueuse. On a séparé ce liquide à l'aide d'un petit entonnoir, et, après l'avoir déshydraté sur un petit fragment de chlorure de calcium, on l'a rectifié.

Il a passé d'abord un peu d'aldéhyde, mais le thermomètre s'est élevé rapidement à 70 degrés. Il n'est pas resté stationnaire à cette température, mais il a continué à monter jusqu'au delà de 100 degrés. On a recueilli un produit passant vers 80 degrés et un autre passant de 90 à 100 degrés. Le premier était doué d'une odeur très-pénétrante et d'une saveur remarquablement âcre et piquante. Il était miscible à l'eau en toutes proportions, et la solution réduisait instantanément le nitrate d'argent ammoniacal.

0^{gr},1525 de ce liquide ont donné 0,131 d'eau et 0,306 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.	54,7	54,5
Hydrogène. ..	9,5	9,0
Oxygène.. ..	»	36,5
		100,0

D'après cette analyse, ce liquide serait isomérique avec l'aldéhyde. Le produit qui a passé entre 90 et 100 degrés renfermait

C.	57,4
H. ...	9,6

Il est probablement identique au précédent dont il possède l'odeur, la saveur et la solubilité dans l'eau. Seulement il est mélangé d'une petite quantité des produits riches en carbone dont on trouve l'analyse à la page suivante. C'est ce mélange qui élève le point d'ébullition du liquide dont il s'agit. Quoi qu'il en soit, j'ai obtenu une quantité trop peu considérable du liquide volatil et âcre dont je viens de

donner l'analyse, pour pouvoir me prononcer sur sa nature. Il n'est pas impossible que ce soit l'homologue de l'alcool acrylique $\mathrm{C}^3\mathrm{H}^6\mathrm{O}$.

Le liquide oléagineux dont il a été question plus haut et qui avait été séparé des produits aqueux formés en même temps que lui, n'était pas un produit homogène. Il a été distillé, mais son point d'ébullition s'est élevé presque uniformément de 100 à 250 degrés, et à cette température tout n'avait pas passé. Voulant me rendre compte d'une manière générale de la composition de ce liquide, j'ai soumis à l'analyse les portions qui avaient passé vers 200 degrés.

0gr,2615 ont donné 0,251 d'eau et 0,810 d'acide carbonique.

En centièmes :

Carbone.	84,4
Hydrogène ..	10,6
Oxygène.	5,0

On voit que ce produit est très-riche en carbone et qu'il ne contient presque pas d'oxygène. C'est peut-être un mélange d'hydrogènes carbonés avec quelque produit oxygéné. Dans tous les cas le carbone y prédomine par rapport à l'hydrogène, ce dont il est facile de s'assurer en divisant les nombres ci-dessus par les équivalents respectifs. Il doit en être ainsi. En effet, on peut regarder ce produit oléagineux comme résultant d'une déshydratation plus complète que celle qui donne naissance à l'aldéhyde. Le glycol contient 2 équivalents d'oxygène (1), qui en définitive peuvent être enlevés à l'état d'eau. En perdant 2 équivalents d'eau, il se transformerait en un hydrogène carboné $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2$ qui n'existe probablement pas à l'état de liberté, et qui à l'état naissant se transforme par une véritable complication moléculaire en carbures d'hydrogène où le carbone prédomine. En ce qui concerne la formation de produits oxygénés, on peut s'en rendre compte en admettant que plusieurs équi-

(1) O = 16.

valents de glycol subissent une déshydratation plus complète que celle qui donne naissance à l'aldéhyde, moins complète que celle qui donne naissance à des hydrogènes carbonés. Ainsi, on peut avoir :

$$n\,\mathrm{C^2H^6O^2 = C^{2n}H^{2(n+1)}O} + (2n-1)\,\mathrm{H^2O}$$

ou d'autres réactions analogues à celle-ci.

Dans tous les cas, le chlorure de zinc agit en sollicitant la formation de l'eau. En enlevant au glycol 2 équivalents d'eau, il le convertit en aldéhyde :

$$\underbrace{\mathrm{C^2H^6O^2}}_{\text{Glycol.}} = \underbrace{\mathrm{C^2H^4O}}_{\text{Aldéhyde.}} + \mathrm{H^2O}.$$

Je dois ajouter que le chlorure d'antimoine $SbCl^3$ se dissout en abondance dans le glycol. Lorsqu'on soumet le mélange à la distillation, il passe des vapeurs d'acide chlorhydrique et un liquide acide auquel vient se mêler du chlorure d'antimoine ; le résidu noircit considérablement. Dans cette réaction, beaucoup moins nette que celle que détermine le chlorure de zinc, je n'ai pas observé la formation de l'aldéhyde.

ÉTHERS DU GLYCOL.

Oxyde d'éthylène. — Le glycol monochlorhydrique est instantanément décomposé par une solution aqueuse de potasse avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'un gaz et plutôt d'une vapeur inflammable et brûlant à la manière du gaz oléfiant lui-même. Ce corps est l'oxyde d'éthylène. Sa formation dans la réaction de la potasse sur le glycol monochlorhydrique s'explique aisément. En perdant les éléments de l'acide chlorhydrique, cette combinaison chlorée se transforme en oxyde d'éthylène :

$$\mathrm{C^2H^5ClO = C^2H^4O + HCl}.$$

Ce produit se dégage instantanément et en abondance,

lorsqu'on ajoute, par petites portions, une solution de potasse à du glycol monochlorhydrique. On le condense dans un récipient entouré d'un mélange refrigérant et renfermant quelques fragments de chlorure de calcium sur lesquels on rectifie le produit obtenu.

La composition de l'oxyde d'éthylène est donnée par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},3665$ de matière ont donné 0,307 d'eau et 0,731 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},307$ de matière ont donné 0,249 d'eau et 0,616 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone....	54,39	54,71	$Ȼ^2$..	54,54
Hydrogène..	9,29	9,00	H^4...	9,09
Oxygène....	»	»	Ɵ...	36,37
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$Ȼ^2 H^4 Ɵ$$

qui a été vérifiée par la détermination de la densité de vapeur de la substance. Voici les données de cette expérience, qui a été faite d'après la méthode de Gay-Lussac :

Poids de la substance.......	$0^{gr},165$,
Baromètre.................	$0^{m},746$,
Différ. du niveau du mercure..	$0^{m},135$,
Température du bain........	73°,
Volume à 73 degrés.........	$141^{cc},5$.

On en déduit pour la densité de vapeur cherchée le nombre 1,422. La théorie indique le nombre 1,52.

On voit que l'oxyde d'éthylène est isomérique avec l'aldéhyde. Il s'en distingue par quelques-unes de ses pro-

priétés ; il s'en rapproche par d'autres (1). Sous la pression de $0^m,7465$, il bout à $+13°,5$; l'aldéhyde bout à 21 degrés. Comme l'aldéhyde, l'oxyde d'éthylène se dissout en toutes proportions dans l'eau et réduit le nitrate d'argent. Mélangé avec l'éther ammoniacal, il ne forme pas ces cristaux bien connus qui caractérisent l'aldéhyde. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec une grande violence et le convertit en chlorure d'éthylène en même temps qu'il se forme du chloroxyde :

$$PCl^5 + C^2H^4O = POCl^3 + C^2H^4Cl^2.$$

Le chlorure $C^2H^4Cl^2$, obtenu dans cette réaction, possède le point d'ébullition 84 degrés, et la composition de la liqueur des Hollandais.

J'attache quelque poids à cette expérience : elle prouve, selon moi, que l'oxyde d'éthylène peut régénérer les combinaisons du glycol et au besoin le glycol lui-même. Cet oxyde représente le vrai éther ou, si l'on veut, l'anhydride du glycol.

Action de l'iodure d'éthyle sur le glycol sodé; éthylglycol. — On a dissous dans 12 grammes de glycol $4^{gr},5$ de sodium et à la masse blanche obtenue renfermant du glycol monosodé $C^2H^5NaO^2$, on a ajouté 27 grammes d'iodure d'éthyle, et on a chauffé au bain-marie dans un ballon surmonté d'un tube à boule qui permettait aux vapeurs dégagées de se condenser, et au produit condensé de refluer dans le ballon. — Au bout de quelques heures, la réaction était terminée. On a plongé le ballon dans un bain

(1) Lorsqu'on dirige la vapeur de l'oxyde d'éthylène dans une solution refroidie de bisulfite de soude, celle-ci se prend en une masse de cristaux. Mais ces cristaux ne constituent pas une combinaison d'oxyde d'éthylène et de bisulfite, ainsi que je l'avais annoncé. (*Comptes rendus*, tome XLVIII, page 102.) Au reste, je décrirai dans un Mémoire spécial les propriétés remarquables de l'oxyde d'éthylène et de ses homologues.

d'huile qu'on a chauffé graduellement jusqu'à 250 degrés. On a recueilli, dans un récipient bien refroidi, 10 grammes d'un liquide limpide et éthéré; dans le ballon il est resté un résidu pesant 29 grammes et formé par de l'iodure de sodium (la quantité calculée est $26^{gr},9$). Le liquide éthéré a été soumis à la distillation; l'ébullition a commencé à 110 degrés; le thermomètre est monté rapidement à 120 degrés, et la plus grande partie du liquide a passé entre 125 et 135 degrés. — Redistillé, ce dernier produit a passé en entier vers 127 degrés. C'était un liquide éthéré, doué d'une odeur très-agréable, et dont voici l'analyse :

$0^{gr},359$ de matière ont donné 0,375 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

Dans une autre opération, où l'on a employé 6 grammes de glycol et $2^{gr},2$ de sodium, on a séparé par la distillation fractionnée un liquide bouillant vers 135 degrés. En voici l'analyse :

$0^{gr},2995$ de matière ont donné 0,310 d'eau et 0,603 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.		
	127°	135°	$C^4H^{10}O^2$	$C^6H^{14}O^2$
Carbone. . . .	57,35	54,90	53,33	61,01
Hydrogène. .	11,59	11,18	11,11	11,86

On voit par ces nombres que le liquide analysé était un mélange d'éthylglycol $C^4H^{10}O^2$ et de diéthylglycol $C^6H^{14}O^2$. L'éthylglycol prédomine de beaucoup dans celui dont le point d'ébullition était situé vers 135 degrés. Ce produit s'est évidemment formé par la substitution d'un équivalent d'éthyle à l'équivalent de sodium du glycol,

selon l'équation :

$$C^2H^5NaO^2 + C^2H^5I = C^2H^5(C^2H^5)O^2.$$

Il est mêlé de diéthylglycol par la raison que, dans l'action du sodium sur le glycol, il se forme toujours une certaine quantité de glycol disodé $C^2H^4Na^2O^2$, indépendamment du glycol monosodé. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faudrait opérer sur de grandes quantités et séparer les deux éthylglycols par la distillation fractionnée. Je ferai remarquer d'ailleurs que le point d'ébullition du glycol monoéthylé doit être situé au-dessus de celui du diéthylglycol, c'est-à-dire qu'il doit être intermédiaire entre les points d'ébullition du glycol (197 degrés) et du diéthylglycol (123 degrés).

Quoi qu'il en soit, pour s'assurer que le liquide bouillant à 127 degrés était vraiment un mélange d'éthylglycol et de diéthylglycol, on en a pris la densité de vapeur. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.	$0^{gr},247$,
Température du bain....	198°,
Températ. de la balance..	18°,
Baromètre............	$0^m,7669$,
Capacité...............	175^{cc},
Air restant............	1^{cc}.

On en déduit, pour la densité de vapeur cherchée, le nombre 3,418, intermédiaire entre 3,116, densité théorique de l'éthylglycol, et 4,085, densité théorique du diéthylglycol.

Diéthylglycol. — A $7^{gr},5$ du liquide éthéré renfermant l'éthylglycol, on a ajouté, par petits fragments, 2 grammes de potassium. Ce métal a vivement attaqué l'éthylglycol en dégageant de l'hydrogène : on a obtenu une masse solide, blanche, renfermant $C^2H^4(C^2H^5)KO^2$, à laquelle on a ajouté 8 grammes d'iodure d'éthyle. La réaction a été immédiate, et il s'est formé du diéthylglycol et de l'iodure de potas-

sium selon l'équation :

$$C^2H^4(C^2H^5)KO^2 + C^2H^5I = C^2H^4(C^2H^5)^2O^2 + KI.$$

Par la distillation, on a obtenu 9 grammes d'un liquide éthéré qui a été traité de nouveau par un globule de potassium et par quelques gouttes d'éther iodhydrique. En dernier lieu, il a été rectifié sur un excès de potassium.

On a obtenu ainsi un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée fort agréable. C'est le diéthylglycol dont la composition a été établie par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},272$ de matière ont donné 0,295 d'eau et 0,609 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},275$ d'un produit provenant d'une autre opération ont donné 0,305 d'eau et 0,617 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone...	61,06	61,18	C^6...	61,01
Hydrogène.	12,03	12,31	H^{14}...	11,86
Oxygène...	»	»	O^2...	27,13
				100,00

Le diéthylglycol bout à 123°,5 à $0^m,7588$. Ce point d'ébullition le distingue de son isomère, l'acétal, qui bout à 104 degrés. Sa densité à 0° est de 0,7993; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,095. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon....	$0^{gr},538$,
Température du bain.......	212°,
Température de la balance...	16°,5,
Baromètre...............	$0^m,761$,
Capacité................	312^{cc},
Air restant..............	4^{cc}.

La densité théorique est de 4,085 pour une condensation en 2 volumes.

ÉTHERS COMPOSÉS DU GLYCOL.

Glycol diacétique. — La préparation de ce produit a été décrite en détail page 406. On le purifie par la distillation fractionnée en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 180 degrés.

A l'état de pureté, le glycol diacétique est un liquide incolore, neutre, doué d'une légère odeur acétique, surtout lorsqu'il est chaud. Sa densité à 0 degré est de 1,128. Il bout de 186 à 187 degrés.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Versé dans une petite quantité d'eau, il forme au fond de ce liquide une couche oléagineuse. Il se dissout dans 7 fois son volume d'eau à 22 degrés. Le chlorure de calcium le sépare de cette dissolution.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^6H^{10}O^4 = \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix} \right\} O^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},377$ de matière ont donné 0,248 d'eau et 0,6715 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},5215$ de matière ont donné 0,341 d'eau et 0,928 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},395$ de matière ont donné 0,262 d'eau et 0,705 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II	III.		
Carbone....	48,58	48,52	48,67	C^6...	49,31
Hydrogène..	7,30	7,25	7,36	H^{10}..	6,84
Oxygène....	»	»	»	O^4..	43,85
					100,00

$1^{gr},298$ du produit analysé ont été introduits dans un tube

avec un excès d'hydrate de baryte; le tube, fermé à la lampe, a été chauffé au bain-marie pendant douze heures, puis à 120 degrés pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on a laissé refroidir, on a saturé le liquide barytique par l'acide carbonique, on a porté à l'ébullition, et, après avoir filtré, on a précipité par l'acide sulfurique. On a recueilli ainsi $1^{gr},850$ de sulfate de baryte. Cette quantité correspond à 1,8 équivalent d'acide acétique pour 1 équivalent de la combinaison analysée. Le chiffre 1,8 est assez rapproché de 2 pour qu'on puisse admettre que cette combinaison était formée par du glycol diacétique auquel était mêlée une petite quantité de glycol monoacétique $\left.\begin{array}{r} C^2H^4 \\ C^2H^3O \\ H \end{array}\right\} O^2$. Les nombres obtenus pour la densité de vapeur semblent indiquer encore que le glycol diacétique analysé n'était pas exempt de glycol monoacétique. Voici ces nombres :

Excès de poids du ballon....	$0^{gr},337$,
Température du bain.......	261°,
Température de la balance...	22°,
Baromètre.....	$759^{mm},5$,
Capacité du ballon........	173^{cc},
Air restant.........	$0^{cc},3$.

On en tire pour la densité de vapeur cherchée le nombre 4,744. La densité de vapeur théorique du glycol diacétique est de 5,051. La densité de vapeur théorique du glycol monoacétique est de 3,601.

Glycol dibutyrique. — On a chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie une pâte formée par 90 grammes de butyrate d'argent, 48 grammes de bromure d'éthylène, et une quantité suffisante d'acide butyrique. On a épuisé par l'éther le produit de la réaction, on a filtré et on a distillé. L'éther a distillé d'abord, puis l'acide butyrique libre; enfin le point d'ébullition s'est élevé au-dessus de 200 degrés.

Entre 230 et 241 degrés, la plus grande partie du liquide a passé. On en a obtenu une quantité notable, et il semble que la réaction du bromure d'éthylène sur le butyrate d'argent soit plus nette et plus facile que celle du même bromure sur l'acétate. On a soumis à l'analyse le produit qui avait passé de 239 à 241 degrés.

0gr,318 de matière ont donné 0,263 d'eau et 0,689 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	59,03	C^{10}...	59,40
Hydrogène...	9,18	H^{15}...	8,91
Oxygène.....	»	O^{4}....	31,69
			100,00

Pour doser la quantité d'acide butyrique que renfermait le produit analysé, on a fait les essais suivants :

0gr,535 du produit bouillant vers 240 degrés ont été chauffés au bain-marie dans un tube fermé avec une solution titrée de baryte. L'acide butyrique a neutralisé une quantité de baryte correspondant à 0gr,246 d'acide sulfurique monohydraté. Cette quantité équivaut à 0,442 d'acide butyrique. Un équivalent du glycol butyrique analysé renferme par conséquent 1,89, soit 2 équivalents d'acide butyrique.

0gr,310 du produit bouillant à 230 degrés traités comme le précédent, a neutralisé une quantité de baryte équivalant à 0gr,150 d'acide sulfurique monohydraté. Cette quantité correspond à 0,269 d'acide butyrique, ce qui donne pour 1 équivalent de la combinaison analysée 1,99, soit 2 équivalents d'acide butyrique.

Il résulte de ces analyses que la composition du glycol dibutyrique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{18}O^{4} = \left\{ \begin{matrix} C^{2}H^{4} \\ (C^{4}H^{7}O)^{2} \end{matrix} \right\} O^{2}.$$

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur butyrique

assez prononcée et assez tenace lorsque la peau en est imprégnée. Sa densité à 0 degré est de 1,024. Complétement insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout vers 240 degrés et distille sans altération.

Glycol distéarique. — L'acide stéarique qui a été employé pour la préparation de ce composé était fusible à 70 degrés et renfermait

		$G^{18}H^{36}O^2$.
Carbone.....	75,37	76,05
Hydrogène....	12,81	12,67

Il a été transformé en stéarate d'argent sur lequel on a fait réagir du bromure d'éthylène. Le produit de la réaction a été épuisé par l'éther; la solution éthérée a été traitée par l'hydrate de chaux, filtrée et soumise à l'évaporation spontanée. Elle a laissé déposer de petits mamelons qui ont été comprimés entre des feuilles de papier. On a obtenu ainsi de petites paillettes brillantes, légères, fusibles à 76 degrés, et ressemblant beaucoup à la stéarine.

0gr,216 de cette matière ont donné 0,247 d'eau et 0,604 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	76,25	G^{38}....	76,76
Hydrogène..	12,69	H^{74}....	12,46
Oxygène....	»	O^4....	10,78
			100,00

Cette analyse conduit à la formule

$$G^{38}H^{74}O^4 = \left\{ \begin{matrix} G^2H^4 \\ (G^{18}H^{35}O)^2 \end{matrix} \right\} O^2.$$

Glycol dibenzoïque. — 68 grammes de benzoate d'argent ont été mêlés avec 29 grammes de bromure d'éthylène, et

le mélange, introduit dans un ballon à long col, a été chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie. Le produit de la réaction a été repris par l'éther, la solution éthérée a été traitée par une petite quantité de chaux éteinte, filtrée et distillée au bain-marie. Le résidu s'est rempli de cristaux par le refroidissement. Ces cristaux ont été séparés de l'eau mère, pressés entre du papier et purifiés par plusieurs cristallisations dans l'éther.

Par l'évaporation spontanée ils se déposent de ce liquide en prismes rhomboïdaux droits, brillants et incolores. Ces cristaux fondent à 67 degrés; le liquide bout à une température supérieure au point d'ébullition du mercure, et distille sans altération. La potasse, même étendue, dédouble cette substance à chaud, en acide benzoïque et en glycol. $0^{gr},713$ ont été ainsi saponifiés par la potasse pure; le liquide alcalin, exactement neutralisé par l'acide nitrique pur, a été précipité par le nitrate d'argent. On a recueilli $1^{gr},142$ de benzoate d'argent. D'après cette expérience, 1 équivalent de la combinaison benzoïque a donné 1,9, soit 2 équivalents d'acide benzoïque, ainsi que l'exige la formule

$$C^{16}H^{14}O^{4} = \left\{ \begin{matrix} C^{2}H^{4} \\ (C^{7}H^{5}O)^{2} \end{matrix} \right\} O^{2}.$$

Cette formule se déduit d'ailleurs de l'analyse suivante :

$0^{gr},374$ de matière ont donné 0,1805 d'eau et 0,976 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	71,16	C^{16}....	71,11
Hydrogène..	5,35	H^{14}....	5,18
Oxygène....	»	O^{4}....	23,71
			100,00

Glycol oxalique. — 100 grammes d'oxalate d'argent ont

été triturés avec 60 grammes de bromure d'éthylène, et le mélange a été chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction étant terminée, on a épuisé le résidu par l'éther, on a traité la liqueur éthérée par la chaux, on a filtré et on a distillé l'éther au bain-marie. Il est resté une petite quantité d'un liquide doué d'une saveur sucrée particulière, insoluble dans l'eau, bouillant à une température élevée, mais paraissant se décomposer par la distillation. Traité par l'ammoniaque, ce liquide a donné instantanément un abondant précipité d'oxamide. N'ayant eu aucun moyen de le purifier, je n'ai pas obtenu à l'analyse des résultats corrects. Je ne doute point cependant que le produit obtenu n'ait renfermé le glycol oxalique,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2O^4 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Je m'arrête dans cette description des combinaisons du glycol. Des recherches qui sont exécutées actuellement dans mon laboratoire vont faire connaître bientôt l'action des acides sur le glycol et l'existence de nombreux composés, éthers mixtes, combinaisons azotées, alcaloïdes, etc., que la théorie permet de prévoir.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPYLGLYCOL.

Préparation du propylglycol. — On prépare le propylglycol en faisant réagir le bromure de propylène $C^3H^6Br^2$ sur l'acétate d'argent, et en décomposant par un alcali le propylglycol acétique obtenu dans cette réaction. J'ai indiqué d'une manière détaillée la préparation du bromure de propylène (1). Pour 100 parties de bromure on prend 167 d'acétate d'argent sec, on ajoute au mélange une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour for-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LI, page 86.

mer une bouillie épaisse, et on chauffe au bain-marie. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, on épuise par l'éther, on distille, on recueille séparément ce qui passe entre 140 et 200 degrés. C'est le propylglycol diacétique impur. Pour en retirer le propylglycol lui-même, on le saponifie par une solution concentrée et chaude de baryte caustique, en opérant comme on l'a indiqué plus haut (page 409).

Dans une opération où l'on avait traité 310 grammes de bromure de propylène par 540 grammes d'acétate d'argent, on a obtenu 200 grammes de produit passant entre 140 et 200 degrés, et 45 grammes de propylglycol pur.

Il est important de faire remarquer qu'il ne faut pas évaporer trop loin la solution d'acétate de baryte et de propylglycol avant de la traiter par l'alcool. On perdrait du propylglycol en poussant l'évaporation trop loin. En effet, les vapeurs de cette substance paraissent posséder à 100 degrés une plus grande tension que les vapeurs du glycol. Ce qui le prouve, c'est qu'en soumettant à l'évaporation spontanée le liquide aqueux qui distille entre 100 et 110 degrés avant le propylglycol, on en retire toujours une quantité assez notable de ce corps.

On peut aussi décomposer le glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec, comme on l'a indiqué en traitant de la préparation du glycol. Cependant j'emploie de préférence le procédé par la baryte.

Propriétés du propylglycol. — A l'état de pureté, le propylglycol est un liquide incolore, visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,051 à 0 degré, et de 1,038 à 23 degrés.

Il bout de 188 à 189 degrés, la boule et la tige du thermomètre étant baignés par la vapeur, et un fil de platine plongeant dans le liquide. Il distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,596. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids	0,0885
Température du bain	272°
Température de la balance	18°,5
Baromètre	$0^m,751$
Capacité du ballon	187^{cc}
Air restant	0

La densité de vapeur théorique est de 2,631 pour une condensation en 2 volumes.

Le propylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Insoluble dans une petite quantité d'éther, il se dissout complétement dans 12 à 13 fois son volume de ce liquide.

Sa composition est exprimée par la formule

$$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2 = \left.\begin{matrix}\text{C}^3\text{H}^6\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},333$ de matière ont donné 0,320 d'eau et 0,578 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},341$ de matière ont donné 0,332 d'eau et 0,586 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences,		Théorie.	
	I.	II.		
Carbone	47,33	46,86	C^3	47,36
Hydrogène	10,66	10,80	H^8	10,52
Oxygène	»	»	O^2	42,12
				100,00

Le sodium se dissout dans le propylglycol avec dégagement d'hydrogène.

Oxydation du propylglycol. — Lorsqu'on chauffe le propylglycol avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,302, une réaction très-vive se manifeste immédiatement; il se dégage des torrents de vapeurs rouges auxquelles vien-

nent se mélanger du bioxyde d'azote $\left(\frac{2}{3}\right)$, de l'azote $\left(\frac{1}{6}\right)$ et de l'acide carbonique $\left(\frac{1}{6}\right)$. Si l'on fait passer ces produits gazeux à travers un tube refroidi à — 12 degrés, il s'y condense un liquide aqueux et acide dans lequel nagent quelques gouttelettes oléagineuses. La liqueur qui reste étant concentrée à une douce chaleur se prend par le refroidissement en une masse de cristaux d'acide oxalique. L'eau mère renferme de l'acide glycolique. Voici une analyse des cristaux obtenus et purifiés par une seconde cristallisation :

$0^{gr},234$, chauffés pendant deux heures à 105 degrés, ont perdu 0,0855 d'eau, soit 36,5 pour 100.

$0^{gr},1485$ de la matière sèche ont donné 0,043 d'eau et 0,151 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	27,72	C^2.....	26,66
Hydrogène.....	3,21	H^2.....	2,22
Oxygène.......	»	O^4.....	71,12
			100,00

On voit que les chiffres du carbone et de l'hydrogène sont un peu trop élevés dans cette analyse, ce qui semblerait indiquer qu'à l'acide oxalique était mélangé un acide plus riche en carbone, peut-être l'acide malonique de M. Dessaignes. L'expérience suivante semblerait prouver qu'il en est ainsi. Du propylglycol a été oxydé par l'acide nitrique ; le produit de la réaction, évaporé à une douce chaleur, a été exactement neutralisé par la craie. On a obtenu un sel de chaux insoluble qui a été lavé et décomposé par l'acide sulfurique faible. La liqueur, neutralisée par l'ammoniaque, a été précipitée par le nitrate d'argent.

$0^{gr},267$ de ce sel d'argent ont donné 0,100 d'acide carbonique et 0,014 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.	$C^2Ag^2O^4$.	$C^3H^2Ag^2O^4$.
Carbone.......	10,18	7,89	11,32
Hydrogène.....	0,58	0,00	0,63

La composition du sel d'argent analysé se rapproche davantage de la composition du malonate d'argent que de celle de l'oxalate. Ce produit pouvait être un mélange de malonate et d'une petite quantité d'oxalate d'argent. Cependant je m'abstiendrai de formuler une conclusion définitive à cet égard, les expériences n'ayant pas pu être répétées avec des quantités suffisantes de matière.

Lorqu'on fait chauffer légèrement du propylglycol avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,148, la réaction est à peine moins énergique qu'avec l'acide plus concentré. Elle s'accomplit plus lentement et plus régulièrement lorsqu'on dispose l'acide et le propylglycol étendu d'eau par couches dans une éprouvette étroite, comme je l'ai indiqué en traitant de l'oxydation du glycol. — Mais encore, dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique, et le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique. L'opération ayant été faite sur une quinzaine de grammes de propylglycol, on a évaporé dans une étuve le liquide acide obtenu. Il est resté un sirop épais que l'on a délayé dans l'eau et exactement saturé par la craie. La solution a été évaporée, puis précipitée par l'alcool. Il s'est formé un dépôt épais et abondant d'un sel de chaux qui a été dissous dans l'eau chaude, d'où il s'est déposé par le refroidissement des mamelons incolores offrant l'apparence du lactate de chaux. Ce sel était du glycolate de chaux, comme le montrent les analyses suivantes faites sur le sel séché à 120 degrés :

I. 0^{gr},3165 de matière ont donné 0,0985 d'eau et 0,296 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},322 de matière ont donné 0,094 d'eau et 0,298 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},254 de matière ont donné 0,179 de sulfate de chaux.

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
Carbone.	25,50	25,23	$\not{\mathrm{C}}^2$. . . .	25,26
Hydrogène. . .	3,45	3,24	H^3. . . .	3,15
Calcinm.	20,72	»	Ca. . . .	21,05
Oxygène.	»	»	$\not{\mathrm{O}}^3$. . . .	50,54
				100,00

Ce glycolate de chaux ne diffère en rien de celui qui a été obtenu avec le glycol lui-même.

L'eau mère alcoolique, d'où le glycolate de chaux s'était déposé, a été évaporée à siccité et reprise par l'alcool absolu auquel on a ajouté une petite quantité d'hydrate de chaux. La solution alcoolique filtrée et évaporée dans le vide a laissé une matière visqueuse soluble dans l'eau. Je n'ai pas pu faire l'analyse de cette matière qui m'a semblé s'acidifier à l'air et qui constitue peut-être l'aldéhyde de l'acide glycolique.

Oxydation lente du propylglycol. — On dispose au fond d'un matras à fond plat un mélange de noir et d'éponge de platine. On chasse tout l'air du matras en y faisant arriver un courant de gaz carbonique. On verse ensuite rapidement, à l'aide d'un tube à entonnoir et pendant que le gaz passe encore, une solution de propylglycol dans 5 à 6 fois son volume d'eau, de manière à humecter uniformément le platine. On bouche ensuite le ballon à l'aide d'un bouchon dans lequel on engage un tube droit ouvert, et on l'abandonne à lui-même pendant huit à dix jours. L'air y pénétrant peu à peu par diffusion, l'oxydation du propylglycol s'accomplit lentement. On reconnaît les progrès de l'oxydation à l'acidité de plus en plus prononcée que prend le liquide imprégnant le platine. Quand on la juge terminée, on ajoute de l'eau chaude, on filtre, on lave le platine qui reste sur le filtre et on neutralise par la chaux les eaux acides filtrées. La solution du sel calcaire est évaporée pres-

que à siccité et le résidu est repris par l'alcool absolu. Il se forme un précipité de glycolate de chaux, tandis que du lactate reste en dissolution. La solution alcoolique est précipitée par un léger excès d'acide oxalique, puis filtrée; la liqueur acide, débarrassée de l'alcool par l'évaporation, est reprise par l'eau et neutralisée à chaud par l'hydrocarbonate de zinc. Par une concentration ménagée et par le refroidissement, elle donne des cristaux de lactate de zinc, dont voici l'analyse :

I. $0^{gr},617$ de ce sel se sont effleuris peu à peu à l'air en perdant 0,106 d'eau. Cette perte correspond à 17 pour 100 d'eau.

II. $0^{gr},511$ du sel effleuri ont perdu, par la dessiccation à 100 degrés, 0,096 d'eau. Cette perte correspond à 18,7 pour 100 d'eau.

III. $0^{gr},408$ du sel sec ont donné 0,153 d'eau et 0,438 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},202$ d'un sel provenant d'une autre préparation, et séché à 100 degrés comme le précédent, ont donné 0,078 d'eau et 0,216 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	III.	IV.		
Carbone.....	29,27	29,16	C^3....	29,50
Hydrogène...	4,16	4,28	H^5....	4,09
Zinc.........	»	»	Zn....	27,04
Oxygène.....	»	»	O^3....	39,37
				100,00

Le sel analysé était donc du lactate de zinc pur. Par son exposition à l'air, il s'était effleuri, circonstance que ne présente pas le lactate de zinc ordinaire qui renferme, comme on sait, $C^3H^5ZnO^3 + 3$ Aq. Cette formule demande 18,12 pour 100 d'eau de cristallisation. C'est précisément cette quantité d'eau qu'a perdue le sel effleuri à l'air lorsqu'on l'a chauffé à 100 degrés. Je dois ajouter qu'un autre échantillon de ce sel, provenant d'une autre cristallisation,

ne s'est pas effleuri et n'a rien perdu par son exposition à l'air. Chauffé à 100 degrés, il a abandonné 18,1 pour 100 d'eau de cristallisation. Quoi qu'il en soit, 1 partie de ce sel a exigé pour se dissoudre 52 parties d'eau à 4 degrés. Il s'est dissous en petite quantité dans l'alcool bouillant, qui en a laissé déposer une partie par le refroidissement. On le voit, par l'ensemble de ses propriétés il se rapproche plutôt du lactate de zinc ordinaire que du sarcolactate. Cependant je ne puis pas me prononcer à cet égard d'une manière définitive, n'ayant eu à ma disposition que quelques grammes de ce lactate. L'opération qui le fournit est, en effet, des plus délicates. Je l'ai répétée à six reprises, je n'ai réussi que deux fois. Il arrive ordinairement que l'oxydation du propylglycol, sous l'influence du noir de platine, marche trop vite et va trop loin, et qu'à la place de l'acide lactique, il se forme de l'acide glycolique ou même de l'acide carbonique. Je pense qu'une bonne condition pour réussir, c'est d'opérer à une basse température. C'est au mois de janvier que j'ai obtenu les quelques grammes de lactate de zinc avec lesquelles j'ai exécuté presque toutes les analyses qui ont été indiquées ci-dessus (1). Quoi qu'il en soit, les expériences que je viens de décrire ne laissent aucun doute sur le fait de la formation de l'acide lactique par l'oxydation lente du propylglycol; cet acide prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2}_{\text{Propylglycol.}} + \text{O}^2 = \underbrace{\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3}_{\text{Acide lactique.}} + \text{H}^2\text{O}.$$

Lorsque l'oxydation lente du propylglycol s'accomplit d'une manière trop énergique, le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique. Le glycolate de chaux

(1) Une particularité que je dois faire remarquer, c'est qu'il s'est dissous une certaine quantité de platine et que la liqueur a pris une teinte brune toutes les fois qu'il s'est formé du lactate.

insoluble dans l'alcool se sépare avec la plus grande facilité du lactate. Je l'ai toujours obtenu coloré dans la réaction dont il s'agit, et il m'a semblé qu'il cristallisait plus difficilement que celui que l'on obtient en traitant le glycol ou le propylglycol par l'acide nitrique. Il est sans doute mélangé d'une petite quantité d'une matière étrangère.

0gr,2665 de ce glycolate purifié par deux précipitations par l'alcool ont donné 0,185 de sulfate de chaux. Le sel analysé renfermait par conséquent 20,4 pour 100 de calcium. La formule

$$\text{Є}^2 H^3 Ca \Theta^3$$

exige 21,0 pour 100 de calcium.

Oxydation du propylglycol par l'hypermanganate de potasse. — A 10 grammes de propylglycol dissous dans 3 fois son volume d'eau, on a ajouté par petites portions une solution saturée et froide d'hypermanganate de potasse. Il s'est formé un précipité d'hydrate manganique et la liqueur s'est considérablement échauffée. On a refroidi le ballon en le plongeant dans l'eau froide et on a ajouté de l'hypermanganate tant qu'il s'est décoloré facilement. La liqueur filtrée était tout à fait incolore et assez fortement alcaline. On l'a évaporée presque à siccité au bain-marie, et on l'a reprise par l'alcool. Du carbonate de potasse est resté à l'état insoluble, et un autre sel s'est dissous dans l'alcool. Dans la pensée que ce sel était du lactate, on a voulu le convertir en sel de chaux. Pour cela, on a précipité exactement la liqueur alcoolique par l'acide sulfurique étendu, on a filtré, on a ajouté à la liqueur un excès d'hydrate de chaux délayé dans un peu d'eau, et on a filtré de nouveau. La solution, évaporée convenablement, a donné une masse cristalline confuse, tout à fait différente, par son aspect, du lactate de chaux. Ce sel, très-soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool faible, était précipité par l'alcool absolu de sa dissolution aqueuse concentrée, sous la forme d'une gelée

épaisse. C'était de l'acétate de chaux, comme le montrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},202$ du sel desséché à 120 degrés ont donné 0,169 de sulfate de chaux.

II. $0^{gr},2195$ du sel précipité par l'alcool absolu et séché à 100 degrés ont donné 0,123 d'eau et 0,3345 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	29,77	C^2.....	30,38
Hydrogène....	4,60	H^3.....	3,79
Calcium.	24,60	Ca.....	25,31
Oxygène.	»	O^2.....	2
			100,00

Le sel séché à 100 degrés retenait probablement une petite quantité d'eau; de là l'excès d'hydrogène et la légère perte de carbone; une portion de ce sel a été dissoute dans l'eau et décomposée par l'acide sulfurique. Le liquide ayant été distillé, on a recueilli de l'acide acétique. Cet acide est donc un des produits de l'oxydation du propylglycol sous l'influence de l'hypermanganate de potasse. Dans toutes ces oxydations, il est remarquable de voir avec quelle facilité deux atomes de carbone se détachent de la molécule de propylglycol, qui, en s'oxydant, montre une grande tendance à se transformer en des acides renfermant quatre molécules de carbone seulement, tels que les acides oxalique, glycolique, acétique. L'action de la potasse sur le propylglycol va nous donner un nouvel exemple de ce dédoublement moléculaire.

Action de la potasse et de la soude sur le propylglycol. — 4 grammes de propylglycol ont été traités par 3 grammes d'hydrate de potasse; une portion de l'alcali s'est dissoute avec dégagement de chaleur. Le mélange ayant été chauffé au bain d'huile vers 250 degrés, une vive réaction

s'est manifestée. On a recueilli 1620 centimètres cubes d'hydrogène à 14 degrés et à $0^m,765$. Le gaz était pur. Dans une autre opération, 7 grammes de propylglycol ont été chauffés avec 3,5 d'hydrate de soude. On a recueilli 2340 centimètres cubes d'hydrogène à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^m,773$.

Dans les deux opérations, il est resté dans le ballon une masse saline à peine colorée. On l'a traitée par l'alcool absolu qui a dissous : 1° l'excès de potasse ou de soude; 2° une petite quantité d'un sel alcalin qui a été transformé en sel de chaux ; 3° une substance résineuse. La solution alcoolique a été décomposée aussi exactement que possible par l'acide sulfurique étendu, débarrassée par la filtration du sulfate insoluble dans l'alcool et neutralisée par l'hydrate de chaux. Après une nouvelle filtration, la liqueur a été évaporée avec précaution et reprise par l'eau ; il s'est précipité une substance d'apparence résineuse, et une petite quantité d'un sel de chaux est restée en dissolution. Après une nouvelle évaporation le résidu a été repris par l'alcool absolu et la solution alcoolique a été précipitée par l'éther. Il s'est formé un précipité blanc d'un sel de chaux qui a été desséché à 120 degrés.

$0^{gr},104$ de ce sel ont donné 0,064 de sulfate de chaux. Il renfermait donc 18,0 pour 100 de calcium. Le lactate de chaux en renferme 19,2 pour 100.

Bien que le sel analysé renfermât une quantité de calcium qui se rapproche sensiblement de celle que contient le lactate de chaux, et qu'il soit d'ailleurs soluble dans l'alcool absolu, comme ce sel, je ne puis pas affirmer qu'il y ait identité entre les deux substances. Le sel en question a refusé de cristalliser. Au reste, le fait est peu important, il ne s'agit ici que d'un produit secondaire de la réaction. Le produit principal est de l'acide oxalique qui se trouve en combinaison avec l'alcali, dans le résidu insoluble dans l'alcool ab-

solu. Une portion de ce résidu a été redissoute dans l'eau, exactement neutralisée par l'acide nitrique, et la solution a été précipitée par le nitrate d'argent. On a obtenu de l'oxalate d'argent facile à reconnaître à la décomposition instantanée et violente qu'il éprouve lorsqu'on le chauffe. Pour plus de sûreté, une certaine quantité de ce sel a été soumise à l'analyse.

0gr,622 de matière ont donné 0,018 d'eau et 0,195 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	8,54	C^2....	7,76
Hydrogène...	0,32	......	0,00
Argent.......	»	Ag^2...	71,05
Oxygène.....	»	O^4....	21,19
			100,00

Il résulte de ce qui précède que le propylglycol s'oxyde et se dédouble au contact de la potasse et à une haute température. Au lieu de former l'acide $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^4$, il ne donne en réalité que l'acide oxalique; l'excès de carbone que renferme le propylglycol se retrouve sans doute dans la matière résineuse que nous avons mentionnée.

Action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol. — A 6 grammes de propylglycol on a ajouté, par petites portions, 17 grammes de perchlorure de phosphore, en ayant soin de placer dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le propylglycol. Une réaction très-violente s'est manifestée à chaque addition de perchlorure; des torrents de gaz chlorhydrique se sont dégagés, et on a obtenu finalement un liquide jaune qui a été distillé. A 140 degrés le résidu s'est noirci et boursouflé. Le liquide qui avait passé à la distillation et qui renfermait une grande quantité de chloroxyde de phosphore a été décomposé par l'eau froide.

Il est resté une petite quantité d'un liquide éthéré qui a été séché sur le chlorure de calcium et distillé. L'ébullition a commencé à 80 degrés, mais la plus grande partie a passé entre 90 et 100 degrés. Ce liquide était du chlorure de propylène, comme le prouve l'analyse suivante :

0gr,135 du produit qui avait distillé entre 90 et 100 degrés ont donné 0,070 d'eau et 0,159 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	32,11	C^3....	31,85
Hydrogène..	5,75	H^6....	5,31
Chlore......	»	Cl^2....	62,84
			100,00

L'action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^3H^8O^2}_{\text{Propylglycol.}} + 2PCl^5 = \underbrace{2POCl^3}_{\text{Chloroxyde de phosphore.}} + \underbrace{C^3H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de propylène.}} + 2HCl.$$

Action du chlorure de zinc sur le propylglycol. — L'action du chlorure de zinc sur le propylglycol est analogue à celle que ce réactif exerce sur le glycol lui-même. L'opération a été faite sur 20 grammes de propylglycol et conduite comme on l'a indiqué page 424. On a trouvé dans le récipient un liquide formé de deux couches : une couche inférieure aqueuse et une couche oléagineuse très-abondante qui surnageait. On les a séparés à l'aide d'un entonnoir. Le liquide aqueux ne renfermait aucun produit volatil avant 100 degrés. Le chlorure de calcium, en s'y dissolvant, n'en a rien séparé. Le liquide oléagineux soumis à la distillation fractionnée a commencé à bouillir vers 50 degrés, et le point d'ébullition s'est élevé graduellement jusque vers 200 degrés ; à cette température tout n'avait pas encore passé. On a recueilli à part le liquide qui a distillé avant 65 degrés. Il

était limpide, très-mobile, et exhalait une forte odeur d'aldéhyde. En voici l'analyse :

$0^{gr},165$ de ce liquide ont donné 0,172 d'eau et 0,372 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	61,48	C^3. . . .	62,06
Hydrogène. .	11,56	H^6. . . .	10,34
Oxygène. . . .	»	O. . . .	27,60
			100,00

Quoique cette analyse ne soit pas entièrement correcte, je crois pouvoir en conclure néanmoins que le liquide analysé était de l'aldéhyde propionique. J'attribue l'excès d'hydrogène à une petite quantité d'eau que le produit a pu entraîner à la distillation. Je n'ai pas analysé le liquide qui a passé entre 100 et 200 degrés, et qui avait sans doute une composition analogue à celui dont l'analyse est rapportée page 426.

Propylglycol diacétique. — La préparation de ce composé a déjà été décrite. On le purifie par des distillations fractionnées, dans lesquelles on recueille à part le liquide qui passe au-dessus de 180 degrés.

Le propylglycol diacétique est un liquide neutre, incolore et doué d'une légère odeur acétique, qui se manifeste surtout à chaud. Sa densité à 0 degré est de 1,109. Il bout à 186 degrés, sous la pression de $0^m,758$.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Insoluble dans une petite quantité d'eau, il se dissout dans environ 10 fois son volume de ce liquide. La solution est neutre au goût et légèrement acide au papier.

Les alcalis saponifient le propylglycol diacétique avec la plus grande facilité. L'hydrate de potasse qu'on y projette à la température ordinaire le dédouble instantanément et avec un vif dégagement de chaleur en acétate et en propyl-

glycol. L'eau de baryte le décompose de la même manière.

$0^{gr},438$ de diacétate de propylglycol ont été enfermés dans un tube avec un excès d'eau de baryte, et le mélange a été chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures. La liqueur refroidie a été débarrassée par l'acide carbonique de l'excès de baryte qu'elle renfermait, chauffée à l'ébullition, filtrée et précipitée par l'acide sulfurique. On a obtenu ainsi 0,656 de sulfate de baryte, quantité qui correspond à 2,05, soit 2 équivalents d'acide acétique.

I. $0^{gr},3775$ de matière ont donné 0,258 d'eau et 0,717 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},3565$ de matière ont donné 0,247 d'eau et 0,685 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.........	51,79	52,39	C^7.....	52,50
Hydrogène.......	7,58	7,69	H^{12}.....	7,5
Oxygène.........	»	»	O^4....	40,00
				100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^7H^{12}O^4 = \left\{ \begin{matrix} C^3H^6 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix} \right\} O^2,$$

d'ailleurs confirmée par les résultats de l'expérience indiquée ci-dessus, concernant l'action de la baryte sur le propylglycol diacétique.

TROISIÈME PARTIE.

BUTYLGLYCOL.

Dans un travail antérieur (1), j'ai démontré que, parmi les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 93.

par la chaleur, se trouvait une petite quantité de butylène, et qu'on pouvait extraire le bromure de butylène des résidus de la préparation du bromure de propylène. Ayant pu me procurer par ce procédé environ 200 grammes de bromure de butylène, j'ai fait servir ce corps à la préparation du butylglycol.

Voici l'analyse du bromure avec lequel j'ai opéré :

$0^{gr},511$ de matière ont donné 0,165 d'eau et 0,405 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	21,61	C^4....	22,22
Hydrogène...	3,58	H^8....	3,70
Brome......	»	Br^2....	74,08
			100,00

Je vais décrire une des opérations qui ont été exécutées avec ce produit.

62 grammes de bromure de butylène ont été mélangés avec 100 grammes d'acétate d'argent et une certaine quantité d'acide acétique cristallisable; le mélange a été chauffé au bain-marie jusqu'à ce que tout l'argent fût transformé en bromure; la masse a été épuisée par l'éther après le refroidissement, et la solution éthérée a été soumise à la distillation fractionnée. On a recueilli 35 grammes d'un produit bouillant entre 140 et 210 degrés.

Ce produit a été traité dans un ballon par 14 grammes d'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé. Une vive réaction s'est manifestée à chaque addition de potasse, qui a été introduite lentement et par petites portions. Le ballon, muni d'un tube recourbé à angle aigu, a été plongé ensuite dans un bain d'huile, qui a été chauffé graduellement jusqu'à 250 degrés. Un liquide légèrement coloré en jaune a passé dans le récipient. Il renfermait du butylglycol et un excès de butylglycol acétique, la quantité de potasse

employée ayant été insuffisante pour opérer la décomposition complète de la combinaison acétique. On a ajouté à ce liquide, par petites portions, de l'hydrate de potasse en poudre et l'on a chauffé après chaque addition. On a continué jusqu'à ce qu'un excès de potasse se manifestât par une réaction franchement alcaline, et l'on a soumis ensuite le produit à une nouvelle distillation au bain d'huile. Le liquide distillé ayant été rectifié, le point d'ébullition s'est élevé rapidement à 180 degrés. On a recueilli à part ce qui a passé au-dessus de cette température : c'était du butylglycol pur. L'opération qu'on vient de décrire en a fourni environ 10 grammes, indépendamment de la quantité assez notable entraînée avec le produit aqueux qui a passé avant 180 degrés.

En ce qui concerne la préparation du butylglycol, je dois ajouter que le traitement par la potasse de la combinaison acétique est de beaucoup préférable au traitement par l'eau de baryte que j'ai décrit page 409. Les vapeurs de butylglycol paraissent posséder à 100 degrés une tension sensiblement plus considérable que les vapeurs de glycol, et se dissipent en grande partie avec la vapeur d'eau pendant l'évaporation.

Propriétés du butylglycol. — Le butylglycol est un liquide incolore, épais, sans odeur, doué d'une saveur à la fois douce et aromatique. Sa densité à 0 degré est de 1,048. Il bout de 183 à 184 degrés, la boule et la tige du thermomètre étant baignées par la vapeur. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,188. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon........	0,192,
Température du bain...........	246°,5,
Température de la balance......	18°,
Baromètre....................	0^{m},7616,
Capacité.....................	218^{cc},
Air restant...................	7^{cc}.

La densité de vapeur théorique est de 3,116, l'équivalent

correspondant à 2 volumes de vapeur. La composition du butylglycol est représentée par la formule

$$C^4H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^8 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},315$ de matière ont donné 0,323 d'eau et 0,614 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2475$ de matière ont donné 0,252 d'eau et 0,482 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone....	53,17	53,10	C^4....	53,33
Hydrogène....	11,35	11,30	H^{10}...	11,11
Oxygène.....	»	»	O^2....	35,56
				100,00

Le butylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa solubilité dans l'éther le distingue du glycol et même du propylglycol qui n'y est que peu soluble.

L'acide nitrique, même étendu, attaque le butylglycol avec une extrême énergie. Le liquide, évaporé à une douce chaleur, renferme de l'acide oxalique ; je n'ai pas pu y découvrir de l'acide succinique.

On a superposé, dans une éprouvette étroite, des couches d'acide nitrique faible et de butylglycol étendu : le mélange et la réaction se sont opérés lentement. Le liquide acide a été évaporé, repris par l'eau et neutralisé par la craie. Il s'est formé un précipité qui a été recueilli. La liqueur filtrée a été évaporée et le résidu a été repris par l'alcool. La solution alcoolique a été précipitée par l'acide oxalique et filtrée. L'alcool ayant été chassé par l'évaporation, le résidu a été traité par l'eau, et la solution aqueuse a été neutralisée à chaud par l'hydrocarbonate de

zinc. Par une évaporation ménagée, il s'est déposé des cristaux d'un sel de zinc qui a été séché à 100 degrés et analysé. Il renfermait C. 34,4, H. 6,1. Ces nombres se rapprochent de ceux qu'exige la formule du butylactate de zinc $\text{G}^4\text{H}^7\text{Zn}\Theta^3$ (C = 35,4, H. = 5,1).

Le sel de chaux, insoluble dans l'eau, qui a été mentionné plus haut, a été converti en sel d'argent. Ce sel d'argent renfermait

C......	9,2
H......	1,1

Le butylglycol est décomposé par la potasse et par la soude caustique avec dégagement d'hydrogène. Cette décomposition s'accomplit plus difficilement que celle du glycol par les mêmes agents.

Parmi les produits qui se forment dans cette décomposition, j'ai cru reconnaître la présence de l'acide oxalique; je n'y ai point trouvé d'acide succinique, ce qui ne doit point surprendre puisqu'on sait, d'après les recherches de MM. Liebig et Wöhler, que cet acide se dédouble et forme de l'acide oxalique lorsqu'on le fait chauffer avec un excès de potasse. Au surplus, je ne fais qu'indiquer ces réactions, qui n'ont pu être étudiées, on le comprend, avec des quantités suffisantes de matière.

Butylglycol diacétique. — Ce composé prend naissance par l'action du bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent; on le purifie par la distillation fractionnée en opérant sur le liquide acide et volatil au-dessus de 140 degrés, que l'on obtient dans la réaction dont il s'agit. On recueille à part ce qui passe au-dessus de 190 degrés. Il est bon de le rectifier sur de l'acétate d'argent sec et de le distiller de nouveau après cette rectification. On obtient ainsi un liquide oléagineux, incolore, sans odeur à froid, doué d'une légère odeur acétique à chaud. Ce liquide se dissout dans l'alcool et dans l'éther; il est insoluble dans l'eau. Les alcalis le dédoublent avec la plus grande facilité en butylglycol et en acide acétique. Il bout vers 200 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^{14}O^4 = \left\{ \begin{matrix} C^4H^8 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix} \right\} O^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes, faites sur des échantillons provenant de préparations différentes et bouillant de 190 à 200 degrés.

I. 0gr,301 de matière ont donné 0,244 d'eau et 0,604 d'acide carbonique.

II. 0gr,4045 de matière ont donné 0,301 d'eau et 0,796 d'acide carbonique.

III. 0,315 d'un produit bouillant vers 200 degrés ont donné 0,245 d'eau et 0,634 d'acide carbonique.

IV. 0gr,325 d'un produit bouillant vers 200 degrés ont donné 0,237 d'eau et 0,647 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie.	
	I.	II.	III.	IV.		
Carbone.....	54,72	53,66	54,88	54,28	C^8...	55,17
Hydrogène...	8,99	8,26	8,60	8,09	H^{14}..	8,04
Oxygène.....	»	»	»	»	O^4...	36,79
						100,00

Peut-être le produit analysé renfermait-il indépendamment du butylglycol diacétique, plus ou moins de butylglycol monoacétique.

$$\left. \begin{matrix} C^4H^8 \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix} \right\} O^2 = C^6H^{12}O^3.$$

Cette formule exige

C.....	54,54
H.....	9,09

AMYLGLYCOL.

C'est le bromure d'amylène qui sert à la préparation de ce glycol. Pour obtenir ce bromure, on introduit dans un ballon à long col de l'amylène bien rectifié (1), on entoure le ballon d'un mélange réfrigérant, et on y verse, par petites portions, du brome. La combinaison s'opère avec une grande énergie. Chaque addition de brome détermine une sorte de bruissement. A la fin la réaction se modère et le liquide se décolore moins rapidement, lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité de brome. L'opération est terminée lorsque la coloration persiste. Cet effet se manifeste généralement avant qu'on ait ajouté une quantité de brome représentée par 2 équivalents pour 1 équivalent d'amylène. Le liquide bromé est rectifié. La plus grande partie passe entre 170 et 180 degrés; à cette haute température et audessus, il se dégage constamment des vapeurs d'acide bromhydrique provenant de la décomposition d'une portion du bromure qui reste (2). Je préfère, en conséquence, lorsqu'il s'agit de la préparation de l'amylglycol, soumettre le liquide bromé à une distillation partielle, jusqu'à ce que le

---

(1) Tous les chimistes qui ont préparé de l'amylène par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique savent, qu'à moins d'opérer sur de très-grandes quantités, il est impossible d'obtenir un produit à point d'ébullition constant. Cette circonstance tient sans doute à ce que, dans l'opération dont il s'agit, il se forme plusieurs hydrogènes carbonés très-volatils, et qu'il est difficile de séparer par la distillation fractionnée. Je suis porté à penser que l'hydrure d'amyle,

$$\text{Є}^5 H^{12},$$

figure parmi ces hydrogènes carbonés.

(2) Dans une préparation de bromure d'amylène qui avait été faite en grand, on a recueilli à part les portions qui avaient passé à la distillation de 170 à 180 degrés et celles qui ont passé de 180 à 195 degrés. Les premières formaient un liquide incolore et contenaient 65,7 pour 100 de brome. Les dernières se sont condensées sous la forme d'un liquide légèrement brun et renfermant seulement 63,8 pour 100 de brome. La formule

$$\text{Є}^5 H^{10} Br^2$$

exige 69,5 pour 100 de brome.

thermomètre marque 160 degrés, et faire réagir le résidu, sans autre purification, sur l'acétate d'argent, en présence de l'acide acétique cristallisable. Cette réaction s'accomplit très-facilement à la température ordinaire, et en donnant lieu à un grand dégagement de chaleur. Ayant traité en détail de la préparation des glycols précédents, je crois inutile d'insister ici sur les opérations que nécessite la préparation de l'amylglycol. J'ajoute seulement que le liquide renfermant l'amylglycol acétique et bouillant au-dessus de 150 degrés, doit être décomposé avec précaution et lentement par l'hydrate de potasse sec. Le traitement par une solution concentrée de baryte ne donnerait que de mauvais résultats.

Propriétés de l'amylglycol. — L'amylglycol est un liquide parfaitement incolore, très-sirupeux, doué d'une saveur amère avec un arrière-goût aromatique. Lorsqu'on le refroidit à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il se prend en une masse solide, dure et transparente. Il ne possède pas le pouvoir rotatoire. Sa densité à 0 degré est de 0,987. Il bout à 177 degrés et distille sans altération.

Sa composition est exprimée par la formule

$$\text{Ɵ}^5 H^{12} \Theta^2 = \left\{ \begin{matrix} \text{Ɵ}^5 H^{10} \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2,$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

0gr,3765 de matière ont donné 0,396 d'eau et 0,798 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	57,77	Ɵ^5....	57,69
Hydrogène..	11,67	H^{12}....	11,53
Oxygène....	»	Θ^2....	30,78
			100,00

L'amylglycol est soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'il n'a pas été préparé

avec soin, il ne se dissout pas entièrement dans l'eau, mais laisse quelques gouttes oléagineuses. Cette impureté élève le point d'ébullition du produit.

L'amylglycol étendu d'eau s'acidifie à l'air et en présence du noir de platine. Cette oxydation, quoique lente, va très-loin et ne donne lieu qu'à une très-petite quantité d'un acide fixe, qui m'a paru être l'acide butylactique. Le produit principal de cette oxydation est l'acide carbonique. Il est remarquable de voir que l'oxydation lente des glycols, sous l'influence du noir de platine, est d'autant moins régulière que la molécule de ces corps est plus compliquée : le glycol se transforme facilement en acide glycolique en présence du noir de platine. La transformation du propylglycol en acide lactique, déjà plus difficile, ne s'accomplit que dans des conditions spéciales et que je ne peux pas préciser. Enfin l'oxydation lente de l'amylglycol ne donne lieu qu'à des quantités insignifiantes d'un acide fixe de la série lactique.

Oxydation de l'amylglycol par l'acide nitrique. — 14 grammes d'amylglycol ont été chauffés doucement avec un mélange de 30 grammes d'acide nitrique monohydraté et de 42 grammes d'eau. Une réaction très-vive s'est manifestée. Le liquide ayant été évaporé dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de la chaux, on a repris le résidu par l'eau et on a neutralisé par la baryte. La solution du sel de baryte a été évaporée. Ce sel ne cristallise pas, il se dissout dans l'eau en toutes proportions et assez facilement dans l'alcool faible ; l'alcool absolu ne le dissout pas ; l'éther le précipite de sa dissolution alcoolique.

Desséché à 120 degrés, il renferme $\text{G}^4 H^7 Ba \Theta^3$. Cette formule se déduit des analyses suivantes :

0^{gr},404 de matière ont donné 0,275 de sulfate de baryte.

0^{gr},537 de matière ont donné 0,187 d'eau et 0,490 d'acide carbonique auxquels il faut ajouter 0,068 d'acide carbonique resté en combinaison avec la baryte.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	28,33	C^4....	27,98
Hydrogène...	3,86	H^7....	4,08
Barium......	40,00	Ba....	39,94
Oxygène.....	»	O^3...	28,00
			100,00

Le léger excès d'acide carbonique provient sans doute de cette circonstance, que le carbonate de baryte qui est resté dans le tube à combustion a laissé dégager une petite quantité d'acide carbonique. La formule $C^4 H^7 Ba O^3$ représente le sel barytique d'un acide que je nommerai *butylactique*.

Le sel de chaux préparé avec l'acide séparé du sel de baryte est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer ce sel en mamelons. Le butylactate de chaux desséché à 120 degrés renferme 16 pour 100 de calcium (0,338 de matière ont donné 0,184 de sulfate de chaux). La formule

$$C^4 H^7 Ca O^3$$

exige 16,2 pour 100 de calcium.

La plus grande partie de l'acide séparé du sel de baryte a été saturée à chaud par l'hydrocarbonate de zinc; la solution filtrée et évaporée modérément a laissé déposer des paillettes brillantes de butylactate de zinc. Ce sel se dissout dans 160 fois son poids d'eau à 15 degrés. Il est à peu près insoluble dans l'alcool. Inaltérable à l'air, il perd à 100 degrés, 11,9 pour 100 d'eau de cristallisation : une perte de 11,7 pour 100 correspondrait exactement à 2 équivalents d'eau.

I. $0^{gr},351$ du sel cristallisé, séchés à 100 degrés, ont perdu 0,042 d'eau.

II. 0gr,309 du sel sec ont donné 0,142 d'eau et 0,393 d'acide carbonique.

III. 0gr,453 du sel sec ont donné 0,2255 d'eau et 0,589 d'acide carbonique.

En centièmes :

	II.	III.		Théorie.
Carbone.....	34,68	35,45	C^4....	35,42
Hydrogène...	5,10	5,52	H^7....	5,16
Zinc.........	»	»	Zn....	23,98
Oxygène.....	»	»	O^3....	35,44
				100,00

Amylglycol diacétique. — L'amylglycol diacétique est un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau, bouillant au-dessus de 200 degrés, et qui se décompose facilement, au contact des alcalis, en acétate et en amylglycol. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,336 d'un produit bouillant de 200 à 210 degrés ont donné 0,276 d'eau et 0,699 d'acide carbonique.

II. 0gr,3705 d'un produit bouillant de 205 à 215 degrés ont donné 0,303 d'eau et 0,777 d'acide carbonique.

III. 0gr,332 d'un produit bouillant de 205 à 212 degrés ont donné 0,274 d'eau et 0,689 d'acide carbonique.

IV. 0gr,306 d'un produit redistillé sur de l'acétate d'argent et bouillant de 205 à 210 degrés ont donné 0,249 d'eau et 0,640 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.		Théorie.
Carbone....	56,73	57,18	56,59	57,03	C^9...	57,44
Hydrogène..	9,23	9,06	9,15	9,02	H^{16}..	8,51
Oxygène....	»	»	»	»	O^4...	35,05
						100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^9 H^{16} O^4 = \left\{ \begin{matrix} C^5 H^{10} \\ (C^2 H^3 O)^2 \end{matrix} \right\} O^2.$$

Je crois cependant que le produit analysé renfermait de l'amylglycol monoacétique

$$\left. \begin{matrix} C^5 H^{10} \\ C^2 H^3 O.H \end{matrix} \right\} O^2 \ (C = 57{,}3, \ H = 9{,}4).$$

Ce qui le prouve, c'est d'une part l'excès d'hydrogène que les analyses ont donné constamment, de l'autre les résultats des expériences suivantes, qui ont été faites pour déterminer la quantité d'acide acétique contenue dans une molécule d'amylglycol acétique.

0gr,337 du produit bouillant de 205 à 210 degrés, traités par un excès d'hydrate de baryte, selon la méthode indiquée page 434, ont donné 0,315 de sulfate de baryte.

Cette quantité de sulfate de baryte ne correspond qu'à 1,51 équivalent d'acide acétique.

QUATRIÈME PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

En résumant les faits que j'ai exposés dans les pages précédentes, j'essayerai d'y rattacher quelques considérations théoriques. Je m'efforcerai d'être bref; car, bien que j'attribue une haute valeur à la théorie, qui doit être le fondement et le but de toute science, je crois qu'avant tout il convient de laisser parler les faits, et qu'en chimie la théorie ne consiste que dans l'interprétation directe et judicieuse de ce que l'expérience nous enseigne. Jetons, en conséquence, un coup d'œil rapide sur les résultats précédemment indiqués, et montrons ce qu'ils peuvent présenter d'instructif au point de vue théorique.

L'existence du glycol ne constitue pas un fait isolé dans la science. D'une part, il a été généralisé par la découverte

des glycols supérieurs; d'autre part, il sert d'explication et de lien à une foule de faits qui se trouvaient disséminés sans coordination.

I. On peut affirmer aujourd'hui qu'à chaque alcool monoatomique correspond un glycol, sauf peut-être quelques exceptions que l'expérience nous indiquera par la suite (1).

Les relations qui existent entre les alcools monoatomiques et les glycols correspondants sont exprimées par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} \quad — \quad \underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}}.$$

$$\underbrace{C^3H^8O}_{\text{Propylalcool.}} \quad — \quad \underbrace{C^3H^8O^2}_{\text{Propylglycol.}}.$$

$$\underbrace{C^4H^{10}O}_{\text{Butylalcool.}} \quad — \quad \underbrace{C^4H^{10}O^2}_{\text{Butylglycol.}},$$

$$\underbrace{C^5H^{12}O}_{\text{Amylalcool.}} \quad — \quad \underbrace{C^5H^{12}O^2}_{\text{Amylglycol.}}.$$

On voit que les glycols ne diffèrent dans leur composition des alcools que par 1 équivalent d'oxygène qu'ils renferment en plus.

---

(1) Il est douteux qu'il existe un glycol méthylique. On sait que M. Boutlerow n'a pas pu obtenir ce composé en traitant le méthylglycol diacétique par les alcalis. On comprend en effet que le composé

$$CH^4O^2,$$

dans lequel l'hydrogène et l'oxygène prédominent trop par rapport au carbone, ait une grande tendance à se dédoubler en

$$CH^2O \quad \text{et en} \quad H^2O.$$

Le groupe

$$CH^2O$$

peut se modifier de diverses manières en présence de la potasse.

II. On sait qu'il existe une certaine harmonie entre les propriétés physiques des alcools proprement dits, et qu'en particulier les points d'ébullition de ces composés, ainsi que ceux de leurs éthers, s'élèvent d'une manière assez régulière lorsqu'on compare, sous ce rapport, les termes d'une même série homologue (Hermann Kopp).

Les propriétés physiques des glycols montrent aussi une sorte de régularité, comme le fait voir le tableau suivant :

Tableau des propriétés physiques des glycols.

GLYCOLS.	COMPOSITION.	DENSITÉS à 0.	DENSITÉS DE VAPEUR		POINTS d'ébullition.
			calculées.	trouvées,	
Glycol......	$C^2H^6O^2$	1,125	2,146	2,164	197 à 197°,5
Propylglycol..	$C^3H^8O^2$	1,051	2,631	2,596	188 à 189°
Butylglycol...	$C^4H^{10}O^2$	1,048	3,116	3,188	183 à 184°
Amylglycol...	$C^5H^{12}O^2$	0,987	"	"	177°

Mais on remarque ici une curieuse exception à la loi des points d'ébullition. Tandis que pour les alcools monoatomiques et pour leurs éthers, les points d'ébullition s'élèvent assez régulièrement à mesure que l'équivalent augmente (1), nous les voyons s'abaisser, au contraire, pour les glycols. Je me contenterai de signaler une pareille irrégularité, qui semble prouver que la loi des points d'ébullition, telle qu'elle a été formulée par M. Hermann Kopp, ne s'applique qu'à un certain ordre de composés.

III. Si l'on considère, d'une manière générale, les propriétés des glycols, on est frappé de l'analogie qu'elles présentent avec celles des alcools.

(1) J'ai signalé il y a longtemps une autre exception à cette règle. L'éther méthylcyanurique bout à une température supérieure au point d'ébullition de l'éther cyanurique.

Les réactions les plus significatives à cet égard sont :

1°. L'action du noir de platine sur les glycols qui absorbent énergiquement l'oxygène de l'air dans ces conditions, en s'acidifiant, comme le font les alcools ordinaires ;

2°. La décomposition du glycol par l'hydrate de potasse : elle donne naissance à de l'acide oxalique, et il se dégage de l'hydrogène pur, comme on le remarque avec les alcools dans les mêmes circonstances ;

3°. L'action du sodium sur le glycol, qui se transforme en glycol sodé avec dégagement d'hydrogène, comme l'alcool se transforme en éthylate de soude avec dégagement d'hydrogène ;

4°. La formation et l'existence de composés qui se rattachent aux glycols et qui correspondent évidemment aux éthers simples et aux éthers composés des alcools.

Développons ces divers points.

IV. En s'oxydant à l'air, sous l'influence du noir de platine, le glycol se transforme en acide glycolique, le propylglycol en acide lactique. Les acides appartenant à la série de l'acide glycolique sont donc au glycol ce que les acides gras volatils sont aux alcools. On a, en effet,

$$\underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + O^2 = \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + O^2 = \underbrace{C^2H^4O^3}_{\text{Acide glycolique.}} + H^2O.$$

Lorsque l'oxydation est plus énergique, c'est l'acide oxalique qui se forme. Tel est le mode d'action de l'acide nitrique concentré ou de l'hydrate de potasse. Les relations que ces faits établissent entre le glycol et les acides qui s'y rattachent sont exprimées par les formules suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide glycolique.}}, \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide oxalique.}}.$$

On pouvait espérer que les homologues de l'acide oxalique prendraient naissance par l'oxydation des glycols supérieurs : mais jusqu'ici je n'ai pu découvrir avec certitude ni l'acide malonique ni l'acide succinique parmi les produits d'oxydation de ces glycols. C'est l'acide oxalique qui figure à leur place. Par l'action de la potasse sur le glycol, cet acide se forme avec une telle abondance et en vertu d'une réaction si nette, que je n'hésite pas à le rattacher au glycol comme l'acide glycolique lui-même. Ces deux acides représentent, en quelque sorte, les deux degrés d'oxydation du glycol. Si ce corps absorbe 2 atomes d'oxygène pour se transformer en acide glycolique, il en absorbe 4 pour se convertir en acide oxalique.

$$\mathrm{C^2H^6O^2 + O^4 = C^2H^2O^4 + 2H^2O}.$$

Les acides oxalique et glycolique sont bibasiques. De même qu'ils dérivent des glycols, il est probable que d'autres acides bibasiques se rattachent à des glycols encore inconnus.

V. Lorsque les acides bibasiques perdent une molécule d'eau, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence des agents de déshydratation, ils se convertissent en acides anhydres. En perdant $\mathrm{H^2O}$ l'acide glycolique se transforme en glycolide, l'acide lactique en lactide, l'acide succinique en acide succinique anhydre, l'acide tartrique en acide tartrique anhydre.

En perdant une molécule d'eau, sous l'influence du chlorure de zinc, les glycols donnent, entre autres produits, des aldéhydes. Mais on ne doit pas considérer les aldéhydes proprement dites comme les anhydrides des glycols : elles ne régénèrent pas les glycols ou leurs combinaisons, comme les acides anhydres régénèrent les acides hydratés. Les vrais anhydrides des glycols sont l'oxyde d'éthylène et ses homologues. On peut les envisager comme les éthers des

glycols. Jusqu'ici je n'ai pu les obtenir par l'action des agents de déshydratation sur ces composés. Mais je ferai remarquer que la réaction qui les fournit est au fond un procédé de déshydratation. En traitant le glycol par l'acide chlorhydrique, on le déshydrate et on substitue à l'eau qu'il perd de l'acide chlorhydrique. La potasse ne fait qu'enlever cet acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^2H^4O, HCl}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{C^2H^4O, HCl}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + KHO = \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + ClK + H^2O.$$

VI. L'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool donne naissance à de l'éther chlorhydrique. Le même réactif transforme le glycol en chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais : la liqueur des Hollandais est un éther chlorhydrique du glycol; ses homologues sont des éthers chlorhydriques des glycols correspondants. Ces relations sont exprimées par les formules suivantes :

$$PCl^5 + \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right\} O = POCl^3 + C^2H^5.Cl + H^2Cl^2,$$

$$2PCl^5 + \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2 = 2POCl^3 + C^2H^4.Cl^2 + 2H^2Cl^2.$$

On considère l'éther chlorhydrique comme le chlorure d'éthyle : la liqueur des Hollandais est le bichlorure d'éthylène. Si l'éthyle qui se combine à 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'hydrogène, l'éthylène qui se combine à 2 équivalents de chlore peut remplacer 2 équivalents d'hydrogène. L'éthylène est un *radical diatomique*, la liqueur des Hollandais est un chlorure diatomique. Ce qui le prouve, c'est que ce radical se combine directement à 2 équivalents de chlore, comme le fait l'étain par exemple. Lors-

que, sous l'influence des sels d'argent, ce chlorure, formé par synthèse, se décompose, le radical demeure intact et se substitue à 2 équivalents d'argent : là est l'intérêt théorique de ce travail. On a montré qu'un groupe organique combiné à 2 équivalents de chlore ou de brome peut, en les abandonnant, se substituer à 2 équivalents d'argent. Ce fait m'a paru nouveau et important. J'ai cherché à le généraliser non-seulement en opérant sur d'autres bromures analogues au bromure d'éthylène, mais encore en démontrant qu'un radical, combiné à 3 molécules de brome, peut se substituer à 3 molécules d'argent. Les expériences faites sur la transformation de l'iodure d'allyle en glycérine en ont fourni la preuve. L'allyle monoatomique dans l'iodure d'allyle devient triatomique lorsqu'il absorbe 3 molécules de brome pour se convertir en tribromure d'allyle, et se substitue à 3 molécules d'argent lorsque ce tribromure réagit sur 3 molécules d'acétate d'argent. A mon avis, ce qu'il y a d'important dans toutes ces expériences synthétiques, ce n'est pas la découverte d'un nouveau corps, le glycol : on se passe de nouveaux corps en chimie organique ; ce n'est pas le fait lui-même et la difficulté vaincue de la formation artificielle de la glycérine, mais c'est le mode de formation du glycol, ce sont les réactions prévues qui ont permis de réaliser cette synthèse prévue elle-même ; ce sont les transformations que l'on a fait subir au groupe allyle de l'iodure pour régénérer la glycérine. Toutes ces expériences, dirigées vers le même but, ont prouvé qu'un groupe organique combiné à 2 atomes de chlore ou de brome peut se substituer à 2 atomes d'argent, et équivaut par conséquent à 2 atomes d'hydrogène ; qu'un groupe organique combiné à 3 atomes de chlore ou de brome peut se substituer à 3 atomes d'argent, et équivaut par conséquent à 3 atomes d'hydrogène.

C'est ainsi que la doctrine des radicaux polyatomiques est définitivement entrée dans la science, avec l'appui des

faits. Elle n'était auparavant qu'une hypothèse vague et sans soutien (1).

VII. Le gaz oléfiant est un radical diatomique. Ce fait apporte une confirmation nouvelle et une extension importante à la théorie des radicaux. Il y a des chimistes qui rejettent l'idée des radicaux composés. La théorie célèbre qui en admet l'existence a été tour à tour attaquée et défendue avec talent. Elle se relève toujours. C'est qu'elle est dans les fondements de la science; le fondateur lui-même, Lavoisier, l'a énoncée clairement, il n'est pas inutile de le rappeler ici. Quelle importance lui ont donnée les travaux de Berzelius et surtout ceux de M. Liebig. Dans le cours des années l'acception du mot a pu changer, mais la chose est restée. Gerhardt, qui pendant longtemps avait nié l'existence de ces groupes moléculaires que nous appelons radicaux, a fini par les admettre. Dans le livre admirable qu'il nous a laissé en mourant, il a dit (2) :

« J'appelle radicaux ou résidus les éléments de tout corps » qui peuvent être transportés dans un autre corps par » l'effet d'une double décomposition, ou qui ont été intro- » duits par une semblable réaction. » Et plus loin : « Je » prends l'expression de radical dans le sens de rapport et » non dans celui de corps isolable ou isolé; je distingue » donc le radical hydrogène du gaz hydrogène, le radical » chlore du gaz chlore. »

Cette définition a besoin d'être modifiée. Elle comprend sans doute le plus grand nombre des radicaux, savoir les radicaux monoatomiques; elle exclut les radicaux diatomi-

---

(1) En donnant récemment (*Répertoire de Chimie pure*, tome I, page 24) quelques indications historiques sur la théorie des éléments et des radicaux polyatomiques, j'ai oublié de mentionner, avec les noms de MM. Williamson et Odling, celui de M. Kékulé. Je dois faire remarquer ici que dans son Mémoire sur l'acide thiacétique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XC, pages 314 et 315; 1854), ce dernier chimiste a insisté sur la nature bibasique du soufre.

(2) *Traité de Chimie organique*, tome IV, page 568.

ques, qui sont des corps isolables et isolés. Le gaz oléfiant et ses homologues, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, etc., se combinent directement soit à deux atomes de chlore ou de brome, soit à un atome d'oxygène, sans qu'on puisse voir autre chose dans cette combinaison qu'une addition d'éléments : il n'y a pas là de double décomposition.

Le sens anciennement attaché au mot radical était celui-ci : corps isolable et isolé, susceptible de se combiner directement par addition de molécule à molécule. Il existe des radicaux doués de ces propriétés, contrairement à ce que pensait Gerhardt.

On voit quelle modification profonde l'idée des radicaux polyatomiques apporte à la définition citée plus haut.

VIII. Cette modification porte une atteinte à tout le système développé par Gerhardt, en tant qu'il se résume en cette idée :

Tout est double décomposition.

Tout n'est pas double décomposition ; il y a des additions moléculaires.

Dans un Mémoire théorique fort important (1), M. Kékulé a récemment appelé l'attention des chimistes sur ce point. Après avoir énuméré un certain nombre de réactions qu'il est impossible d'envisager comme des doubles décompositions, telles que la combinaison directe du chlore avec le gaz oléfiant, celles de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone avec le chlore et avec l'oxygène, de l'acide sulfureux avec l'oxygène, etc., etc., M. Kékulé ajoute que ces combinaisons directes pouvaient être envisagées comme des doubles décompositions commencées et non achevées. Gerhardt (2) avait déjà énoncé la même pensée. L'action du chlore sur la liqueur des Hollandais est pour lui une double décomposition donnant nais-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, page 129 (nouvelle série, teme XXX) ; mai 1858.

(2) *Traité de Chimie organique*, tome IV, pages 573 et 574.

sance à de l'acide chlorhydrique et à du chlorure d'aldéhydène :

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}Cl & Cl\\H & C^2H^3\end{matrix}\right\}.$$

Seulement ces deux produits ne se séparent pas.

Il envisage de même comme une double décomposition commencée et non achevée, l'action de l'oxygène sur le sulfure de potassium :

$$SK^2 + O^3O = SO^3, K^2O.$$

Si l'interprétation de la première réaction n'a rien de forcé, il n'en est pas de même dans le second cas, où, pour justifier la double décomposition, il devient nécessaire d'admettre une molécule d'oxygène O^3O qui doit se dédoubler. Mais comment supposer que l'acide chlorhydrique $ClH = 2$ volumes s'unit à l'ammoniaque $AzH^3 = 2$ volumes, en vertu d'une double décomposition, sans torturer le sens de ce mot, qui signifie, en définitive, échange de molécules? Contre quoi l'hydrogène de l'acide chlorhydrique peut-il s'échanger dans cette combinaison? Contre de l'azote, cela n'est pas probable; contre de l'hydrogène, cela est impossible; contre de l'ammonium, alors il y a eu addition. En somme, l'interprétation dont il s'agit n'était qu'un biais à l'appui de cette idée : tout est double décomposition. Je crois qu'il est bon d'abandonner l'interprétation et de restreindre l'idée qui ne s'applique, en général, qu'aux éléments ou composés monoatomiques.

Les radicaux ou composés diatomiques sont aptes à se combiner directement.

En effet, ne voyons-nous pas des combinaisons directes s'effectuer entre l'acide sulfureux $SO^{2''}$ et l'oxygène, l'oxyde de carbone CO'' et l'oxygène ou le chlore, entre les aldéhydes et l'oxygène, etc.?

Ne voyons-nous pas le gaz oléfiant C^2H^4 et le gaz propylène $C^3H^{6''}$ s'unir directement au chlore Cl^2, le bromure

d'allyle au brome Br^2, etc.; l'ammoniaque, considérée comme radical diatomique, se combiner à l'acide chlorhydrique, au chlorure d'argent, etc.; l'hydrogène phosphoré à l'acide iodhydrique; le protochlorure de phosphore $PCl^{3\prime\prime}$, le chlorure de cacodyle $[(\mathrm{C}H^3)^2 AsCl]''$, s'unir à 2 atomes de chlore?

Et dans un ordre de phénomènes plus complexes, l'acide sulfurique anhydre $S\Theta^2\Theta$ se combiner directement à la baryte, à l'éther; l'acide tartrique anhydre à l'eau; l'acide acétique anhydre $\left.\begin{cases} C^2H^3\Theta \\ C^2H^3\Theta \end{cases}\right\}\Theta$ à l'aldéhyde $(C^2H^4\Theta)''$, etc.?

L'ammoniaque $(AzH^3)''$ à l'acide et aux éthers cyaniques, etc.?

Il y a ici des rapprochements qui paraîtront étranges au premier abord. C'est ainsi qu'on a placé l'ammoniaque à côté du gaz propylène, et qu'on a considéré cet alcali comme un radical diatomique. L'examen comparatif de certaines réactions autorise et explique cette hypothèse (1). De même que le gaz propylène se combine à l'acide chlorhydrique pour former du chlorure de propyle (Berthelot) et se convertit ainsi en un radical monoatomique, le propyle, de même l'ammoniaque s'unit directement à l'acide chlorhydrique, en se transformant en un radical monoatomique, l'ammonium. Dans ces réactions, l'acide chlorhydrique représente deux unités de combinaison, comme le chlore libre lui-même.

En général, tous les corps appartenant au type ammoniaque montrent une certaine tendance à se combiner à deux molécules monoatomiques ou à une molécule diatomique. Je n'en connais pas d'exemple plus démonstratif au point de vue qui nous occupe, que la combinaison directe de la triéthylphosphine de MM. Cahours et Hof-

(1) *Voir* à cet égard le parallèle que M. Dumas a établi entre le gaz oléfiant et l'ammoniaque. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVII, page 49.)

mann avec le soufre et le sélénium. Dans ces réactions, la triéthylphosphine joue évidemment le rôle de radical diatomique.

IX. Les radicaux polyatomiques ont donné lieu à un développement important de la théorie des types. On les considère comme servant de lien à plusieurs molécules, dans ces types condensés que les chimistes admettent depuis plusieurs années. M. Williamson, dont les travaux ont eu une si grande part dans le développement de la théorie dont il s'agit, a représenté le premier la composition de l'acide sulfurique par la formule

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

dans laquelle le radical indivisible SO^2 tient la place de 2 atomes d'hydrogène, dans 2 molécules d'eau différentes, et sert ainsi de lien entre ces 2 molécules qu'il rive l'une à l'autre. Dans cette formule l'acide sulfurique est rapporté à un type condensé $\left\{\begin{matrix} H \\ H^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$, ou $\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$. On a fait à l'idée de ces types condensés cette objection qu'ils sont tout à fait imaginaires, et qu'on ne connaît en réalité pour l'hydrogène, l'eau ou l'ammoniaque, aucun des états de condensation représentés par les formules

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2, \quad \left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3, \quad Az^2 \left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}, \quad Az^3 \left\{\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\}.$$

L'objection n'est pas sérieuse ; les différentes molécules qui par leur réunion forment un type condensé, ne tiennent ensemble qu'aussi longtemps qu'un radical polyatomique, empiétant pour ainsi dire sur chacune d'elles, s'y est substitué à une partie des éléments. Que le lien indivi-

sible qui les unit l'une à l'autre soit enlevé, elles vont se séparer de nouveau.

Dans le glycol, les deux molécules d'eau du type condensé $\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2$ sont unies par le radical diatomique C^2H^4. Telle est la signification de la formule rationnelle

$$\left. \begin{matrix} H \\ \mathrm{C}^2H^4 \\ H \end{matrix} \right\} \Theta^2 \quad \text{ou} \quad \left. \begin{matrix} \mathrm{C}^2H^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} \Theta^2,$$

par laquelle je représente le glycol. Cette formule n'est pas destinée à marquer la position exacte des atomes dans la combinaison dont il s'agit. Elle est simplement l'expression d'un certain nombre de métamorphoses que subit le glycol. Elle montre que 2 atomes d'hydrogène y sont doués de propriétés différentes de celles des 4 autres atomes d'hydrogène. Ce sont ces deux atomes d'hydrogène qu'on remplace si facilement par du sodium, par de l'éthyle, par des radicaux d'acides. Lorsque le glycol est attaqué par l'acide nitrique et transformé successivement en acide glycolique et en acide oxalique, ce n'est pas cet hydrogène qui disparaît, car on le retrouve à l'état d'hydrogène basique dans les acides formés. C'est au contraire l'hydrogène du radical lui-même qui est remplacé par de l'oxygène. Ainsi la formule rationnelle que nous adoptons exprime encore ces nouvelles métamorphoses dans lesquelles nous voyons le radical éthylène se modifier par substitution.

X. Les radicaux organiques peuvent en effet se modifier par substitution, se dédoubler, se détruire. Ils offrent à l'action des réactifs des points d'attaque plus nombreux que ne font les radicaux plus simples de la chimie minérale : ils donnent ainsi à l'édifice moléculaire une fragilité que n'offrent pas en général les molécules minérales moins complexes et plus stables. Là est toute la différence entre la chimie organique et la chimie minérale.

Les métamorphoses où nous voyons les radicaux organiques s'attaquer et se modifier, ne peuvent pas être interprétées, dans tous les cas, par les formules typiques dont Gerhardt a généralisé l'usage, et qui rendent compte des doubles décompositions dans lesquelles les radicaux restent intacts. La formule

$$\left.\begin{matrix} \text{Є}^7 H^5 \text{Ѳ} \\ H \end{matrix}\right\}$$

représente l'hydrure de benzoyle et met en évidence ses rapports de parenté avec le chlorure de benzoyle, la benzamide, l'acide benzoïque, la benzone, etc. La même formule exprime moins bien la réaction de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères, réaction qui donne naissance à l'hydrobenzamide et dans laquelle le radical benzoyle lui-même est attaqué.

De même la formule typique $\text{Є}^2 H^4 . Cl^2$ représente, selon moi, la liqueur des Hollandais et rend compte de ses rapports de parenté avec le glycol, avec l'oxyde d'éthylène, etc. Elle exprime moins bien la formation du chlorure d'aldéhydène par l'action de la potasse alcoolique sur la liqueur des Hollandais, réaction dans laquelle le radical éthylène est attaqué et qui donne lieu à un changement de type.

On ne saurait tirer de ces faits aucun argument contre la théorie des radicaux composés et contre le légitime usage des formules rationnelles.

En effet, l'idée des radicaux composés n'est nullement ébranlée par cette circonstance que ces groupements moléculaires sont fragiles et que, aptes dans beaucoup de cas à passer intacts d'une combinaison dans une autre, ils sont attaqués et dédoublés dans d'autres cas.

Les formules rationnelles expriment les métamorphoses et les rapports de dérivation qui existent entre des composés étroitement liés par des liens de parenté; il est tout simple qu'elles représentent moins bien les relations dont il s'agit lorsque ces liens viennent à se relâcher ou à se briser.

Les formules rationnelles sont une nécessité de la chimie moderne ; sans être le but de la science, elles ont été l'instrument le plus sûr et le plus puissant des progrès qu'elle a accomplis. La chimie minérale elle-même n'a jamais pu s'en passer. A tout prendre, la formule du nitrate de potasse KO, AzO^5, est bien une formule rationnelle.

Ces formules sont d'une utilité incontestable ; elles offrent en effet un moyen d'apercevoir des relations qui demeureraient cachées sans elles. On jette un morceau de potassium dans l'eau : il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'hydrate de potasse ; on décompose, dans des conditions convenables, cet hydrate de potasse par l'iodure d'éthyle : il se forme de l'alcool. Partant de l'eau on arrive, de substitution en substitution, jusqu'à l'alcool. Il existe donc des liens de parenté entre l'eau, l'hydrate de potasse et l'alcool. On les exprime par les formules rationnelles

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ},\quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ},\quad \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}.$$

La formule brute $\text{Ꞓ}^2H^6\text{Ɵ}$ fait-elle découvrir ces liens de parenté ?

S'il existe deux corps voisins l'un de l'autre, c'est l'éthylamine et l'ammoniaque. Suffit-il de dire que l'éthylamine est de l'alcool plus de l'ammoniaque moins de l'eau, pour exprimer ces relations, et ne sont-elles pas représentées d'une manière à la fois plus claire et plus rationnelle par la formule

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^2H^5\\H^2\\H\end{matrix}\right\}Az,$$

comparée à celle de l'ammoniaque $\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$?

De même, dans un ordre de phénomènes plus compli-

qués, n'est-il pas vrai que les relations qui existent entre le glycol, le diéthylglycol et le glycol diacétique, ressortent plus clairement de la comparaison des formules rationnelles,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2 H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol.}},\quad \left.\begin{matrix}C^2 H^4\\ (C^2 H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2,\quad \left.\begin{matrix}C^2 H^4\\ (C^2 H^3 O)^2\end{matrix}\right\}O^2,$$

que de l'examen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^2 H^6 O^2}_{\text{Glycol.}} + 2\underbrace{C^2 H^6 O}_{\text{Alcool.}} - 2H^2 O = \underbrace{C^6 H^{14} O^2}_{\text{Diéthylglycol.}},$$

$$\underbrace{C^2 H^6 O^2}_{\text{Glycol.}} + 2\underbrace{C^2 H^4 O^2}_{\text{Acide acétique.}} - 2H^2 O = \underbrace{C^6 H^{10} O^2}_{\text{Glycol diacétique.}}$$

Les considérations que je viens d'exposer indiquent le sens que j'attache aux formules rationnelles et la valeur purement relative que je leur attribue. Beaucoup de personnes en abusent, j'en conviens. Mais l'abus ne condamne pas l'usage.

Un mot et j'ai fini. On a souvent insisté sur la nécessité de faire disparaître les barrières que les tâtonnements de la science naissante et plus tard la tradition avaient établies entre les substances minérales et les combinaisons organiques. Ces barrières sont tombées. Il n'y a qu'une chimie aujourd'hui. Les lois qui président aux combinaisons et aux décompositions des matières minérales, régissent aussi les métamorphoses des substances organiques; les idées, les hypothèses si l'on veut, qui expriment la structure moléculaire des premières, sont exactement applicables aux secondes. Mais cette analogie de structure ne se révèle qu'à condition qu'on admette les radicaux. Seule la théorie des types la met dans tout son jour.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur le vanadium et sur ses combinaisons ; par M. A. Schafarik (1).

Le vanadium, entrevu en 1801 par Del Rio, dans une mine de plomb de Zimapan, a été réellement découvert, en 1830, par Sefstroem, dans un fer suédois. En raison de sa rareté, il n'a pas été l'objet d'un grand nombre de travaux, et l'on doit à Berzelius presque toutes les connaissances que nous possédons sur ce métal ; c'est pourtant un des métaux les plus remarquables par le nombre et la beauté des combinaisons qu'il peut former. Il y a quelques années, M. Fritzsche (2) a étudié les combinaisons de l'acide vanadique avec l'acide sulfurique et M. de Hauer (3) a appelé l'attention sur les bivanadates alcalins, sels magnifiquement cristallisés. Tout récemment, M. Uhrlaub (4) a fait connaître quelques observations sur les combinaisons du vanadium avec l'azote.

Les recherches sur le vanadium sont devenues plus faciles, depuis que MM. Wœhler et Svanberg ont découvert ce métal dans la pechblende.

A Joachimsthal, où ce minéral est traité en vue de l'ex-

(1) *Sitzungsberichte der mathem. naturw. Classe der Kais. Academie der Wissenschaften*, tome XXXIII, page 3. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 64 (nouvelle série, tome XXXII), janvier 1859.

(2) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, tome IX, page 196. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXVIII, page 338, 1851.

(3) *Sitzungsberiche der math. naturw. Classe der Kais. Academie der Wissenschaften*, tome XXI, page 353.

(4) *Poggendorff's Annalen*, tome CIII, page 134, janvier 1858.

traction de l'urane, on emploie un procédé qui permet d'obtenir l'acide vanadique comme produit accessoire. On grille la pechblende avec de la soude et du salpêtre, on lessive la masse grillée, on acidule la solution avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute une décoction de noix de galle et on neutralise par la soude. Il se précipite du tannate de vanadium impur. Cette substance ainsi qu'une portion d'un vanadate de chaux impur ont servi de matière première, dans ces recherches sur le vanadium.

La matière mélangée avec son poids de nitrate et de carbonate de soude, en parties égales, a été introduite dans un creuset de fer rouge, le mélange a été chauffé jusqu'à fusion, et la masse fondue et refroidie a été épuisée par l'eau bouillante. Le résidu insoluble renfermait du fer, du manganèse, du cuivre, de l'alumine et de la chaux, la solution de l'arséniate, du molybdate, du tungstate et du vanadate de soude. On l'a concentrée et on y a introduit jusqu'à saturation des morceaux de sel ammoniac. Au bout de quelques jours, le vanadate d'ammoniaque s'était déposé complétement. On a séparé ce sel par décantation et, après l'avoir lavé avec une solution de sel ammoniac et avec de l'alcool, on l'a desséché et on l'a grillé.

En opérant en petit, on obtient ainsi un vanadate d'ammoniaque incolore et, par le grillage, de l'acide vanadique fusible et cristallin après le refroidissement. Si l'on opère au contraire sur des masses plus considérables, le vanadate d'ammoniaque précipité est jaune, et fournit par la calcination une poudre brune et infusible. Cette circonstance tient à la présence de l'acide tungstique qui forme d'abord un sel ammoniacal neutre et soluble, mais qui se précipite ensuite à l'état de tungstate acide. Pour purifier l'acide vanadique impur, on peut le redissoudre dans l'ammoniaque caustique et précipiter cette solution par le sel ammoniac. Le vanadate précipité est parfaitement blanc et cristallin dans ce cas. Il vaut mieux cependant faire digérer l'acide

impur à une température voisine de l'ébullition, avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il se forme une solution rouge-brun de sulfate d'acide vanadique ($VO^3, 3SO^3$), et il reste un mélange d'acide tungstique et d'oxyde de tungstène.

Cette solution évaporée à siccité et calcinée donne de l'acide vanadique. Il est préférable cependant de la réduire par l'acide oxalique en sulfate bleu d'oxyde de vanadium, d'évaporer jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser, de laisser refroidir, d'exprimer le magma de cristaux vert-bleu que l'on obtient, de les laver à l'alcool et de calciner. Il reste de l'acide vanadique. Quant à l'eau mère d'où ces cristaux se sont déposés, elle fournit de l'oxyde de vanadium lorsqu'on la traite par la potasse. On transforme cet oxyde en acide vanadique en le calcinant avec de l'acide nitrique.

On obtient de l'acide vanadique encore plus pur en décomposant le chlorure de vanadium par l'eau. Cet acide fond facilement en un liquide brun foncé qui se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles rayonnées. Ces cristaux ressemblent à ceux que forme le croconate de cuivre. Leur couleur est d'un rouge brun, et leur surface offre un éclat métallique et des reflets bleus. Leur poudre est couleur de rouille; au contraire, l'acide vanadique (peut-être amorphe), qui se dépose pendant l'évaporation du nitrate, constitue une poudre d'un rouge de cinabre.

La densité de l'acide vanadique réduit en poudre fine a été trouvée dans deux expériences de 3,472 et 3,510, en moyenne 3,491 à 20 degrés. On en déduit pour le volume spécifique de l'acide vanadique le nombre 26,5. Ce nombre se rapproche de ceux qui expriment les volumes spécifiques de l'acide arsénieux AsO^3 (26,6-27,7), de l'oxyde d'antimoine SbO^3 (25,9), de l'oxyde de bismuth BiO^3 (25,9-28-4), et s'éloigne notablement des nombres qui expriment

les volumes spécifiques de l'acide tungstique (16,2) et de l'acide molybdique (16,3).

Il est facile de transformer l'acide vanadique en perchlorure de vanadium. Pour cela, on mélange cet acide avec son poids de noir de fumée, et on calcine ce mélange dans un tube, en y faisant passer d'abord de l'hydrogène sec et puis du chlore. Le perchlorure se condense dans les parties les plus froides de l'appareil et est recueilli dans un tube en U fortement refroidi. Pour ne rien perdre, on dirige d'ailleurs les gaz qui se dégagent dans de l'eau ou dans de l'ammoniaque étendue.

Il se condense dans le tube un liquide rouge qui doit sa couleur à une petite quantité d'acide vanadique formé par une trace d'humidité. Pour purifier ce liquide, on le rectifie et on reçoit les vapeurs dans un tube que l'on ferme à la lampe.

Le perchlorure de vanadium ainsi préparé est un liquide transparent, très-fluide, d'un jaune d'or. Exposé à l'air, il répand des vapeurs épaisses et colorées en rouge par l'acide vanadique amorphe. Lorsqu'on y ajoute une petite quantité d'eau, il s'épaissit et devient rouge de sang, et bleu lorsqu'on chauffe. Ce changement de couleur tient à la formation d'un chlorure VCl^2. Le perchlorure de vanadium se dissout dans une grande quantité d'eau, en formant une solution limpide et jaune pâle. Évaporée, cette solution laisse déposer de l'acide vanadique rouge pulvérulent.

Le point d'ébullition du chlorure est situé à 127 degrés. Sa densité est de 1,764 à + 20 degrés. Le volume spécifique (1) (99,2) qu'on déduit de cette densité, se rapproche de ceux du protochlorure de phosphore, du chlorure d'arsenic et du protochlorure d'antimoine. La densité de vapeur a été trouvée égale à 6,41. La théorie donne le nombre 6,06 pour une condensation en 4 volumes.

(1) Quotient du poids atomique par la densité.

En faisant passer un courant de chlore sur de l'oxydule de vanadium chauffé au rouge, on obtient de l'acide vanadique et du perchlorure de vanadium selon l'équation

$$3\,VO + 6\,Cl = VO^3 + 2\,VCl^3.$$

Ainsi il ne se forme pas d'oxychlorure dans cette réaction ; d'autres essais, que l'on a tentés pour obtenir une pareille combinaison, ont échoué de même.

Pour faire l'analyse du perchlorure de vanadium, on en a dissous une quantité donnée dans l'eau et l'on a précipité la solution par le nitrate d'argent. Dans une autre expérience, on a dosé le vanadium en évaporant à siccité la solution aqueuse du chlorure et en pesant l'acide vanadique. Ces analyses ont conduit pour le perchlorure de vanadium à la formule

$$VCl^3.$$

Le perbromure de vanadium se forme dans des circonstances analogues à celles qui donnent naissance au perchlorure. Il est solide et déliquescent ; il se volatilise avant de fondre, et se sublime en magnifiques aiguilles d'un brun vert foncé et dont la surface brillante offre des reflets bleus.

En saturant du chlorure de vanadium par l'ammoniaque et en calcinant la masse dans un courant d'hydrogène, on n'a pas obtenu un miroir métallique d'un gris de fer, comme l'avait annoncé Berzelius, mais un enduit brun-rougeâtre, dont l'aspect rappelait l'azoture de tungstène ou de molybdène, et qui, fondu avec de la potasse, a dégagé de l'ammoniaque.

En chauffant l'acide vanadique pendant deux heures dans un courant d'hydrogène à la température d'un fourneau à vent, on a obtenu une masse grise, formée d'un mélange de vanadium et d'oxyde de vanadium, et une petite quantité d'un métal gris clair, assez dur, cristallin, et ressemblant beaucoup au tungstène réduit par l'hydrogène.

Il résulte incontestablement de cette expérience que l'acide vanadique est réduit par l'hydrogène à la température d'un fourneau à vent. Le charbon le réduit pareillement, ainsi que le sodium, comme Berzelius l'a déjà constaté.

Le meilleur procédé pour obtenir le vanadium métallique consiste à faire passer à travers un tube de verre chauffé au rouge de l'hydrogène chargé de vapeurs de chlorure de vanadium. Après l'opération, on trouve le tube revêtu intérieurement d'une croûte métallique et miroitante du côté du verre, cristalline de l'autre côté, d'un gris de fer foncé et offrant des reflets métalliques brunâtres. En outre, le tube tout entier est rempli d'une masse poreuse formée par une poudre d'un gris brun foncé et parsemée de grandes lames brillantes et noires. Cette poudre, ainsi que la croûte qui revêt le tube, est du vanadium métallique. L'eau bouillante en extrait une trace de chlorure (VCl ou VCl^2) en se colorant en vert; en même temps une poudre cristalline, à éclat métallique, et d'une belle couleur brune, tombe au fond. C'est le vanadium métallique. Chauffé au contact de l'air, ce métal se colore d'abord en bleu, brûle ensuite en formant de l'oxydule qui fond peu à peu en passant à l'état d'acide vanadique. L'acide nitrique attaque le vanadium métallique avec la plus grande énergie, en formant du nitrate bleu d'oxyde de vanadium.

La densité de ce métal a été trouvée de 3,64 à 20 degrés. Son volume spécifique est de $\frac{68,5}{3,64} = 18,8$. Ce nombre se rapproche de ceux qui expriment les volumes spécifiques des corps de la famille de l'arsenic.

Sur la préparation de l'acide bypochlorique (oxyde de chlore) ; **par MM. Crace Calvert et E. Davies** (1).

Un procédé commode pour préparer l'acide hypochlorique consiste à chauffer au bain-marie, à 70 degrés, un mélange intime de chlorate de potasse avec un excès d'acide oxalique cristallisé. Il se manifeste un dégagement régulier d'acide hypochloreux accompagné d'acide carbonique. On dirige les gaz dans de l'eau, et l'on obtient ainsi une solution d'acide hypochlorique.

Pour analyser cet acide, on a fait passer dans la solution un courant de gaz sulfureux : il s'est formé de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique que l'on a dosés. Les quantités de chlorure d'argent et de sulfate de baryte obtenues correspondaient exactement à la formule

$$Cl\,O^4.$$

En raison de son action oxydante énergique, l'oxyde de chlore, dont la préparation est facile et n'offre aucun danger, deviendra probablement un agent précieux en chimie organique.

Action de l'acide nitrique sur l'hydrate de phényle, acide nitrophénique et acide isonitrophénique; par M. J. Fritzsche (2).

On obtient facilement l'acide nitrophénique (nitrophénol) en dissolvant 2 parties d'hydrate de phényle pur (phénol, acide phénique) dans 100 parties d'eau, ajoutant à la solution chaude 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,81 et soumettant le mélange à la distillation. Il se manifeste une réaction très-vive, des vapeurs rouges se dégagent,

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome XI, page 193.

(2) *Bulletin de Saint-Pétersbourg*, tome XVI, page 11 et nos 394 et 395. — *Journal für praktische Chemie*, tome LXXIII, page 293, et tome LXXV, page 257.

et l'acide nitrophénique passe à la distillation et se condense en gouttes oléagineuses qui cristallisent par le refroidissement. Plus tard, il passe une solution aqueuse de cet acide; les premières portions de cette solution, lorsqu'on la refroidit à o degré, laissent déposer des cristaux d'acide nitrophénique. L'acide nitrophénique, séparé de la liqueur aqueuse, est purifié par une nouvelle distillation et par cristallisation dans l'alcool et dans l'éther. C'est une substance d'un jaune pâle, douée d'une odeur aromatique rappelant celle du sucre brûlé, et d'une saveur sucrée et aromatique. Elle fond à 45 degrés et se prend à la même température en une masse cristalline. Son point d'ébullition est situé à 214 degrés. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout plus facilement dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}.$$

Les nitrophénates sont colorés en rouge écarlate ou en orangé, suivant la quantité d'eau de cristallisation; un sel donné renfermant un seul et même métal peut affecter l'une ou l'autre couleur.

Une solution chaude d'acide nitrophénique dans l'ammoniaque se prend par le refroidissement en une masse cristalline feuilletée, d'un rouge orangé, et qui perd de l'ammoniaque quand on l'expose à l'air. Ce sel se forme aussi lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée d'acide nitrophénique. Il se précipite de cette solution sous forme de cristaux feuilletés qu'on lave à l'éther.

Le nitrophénate de potasse $C^{12}H^{4}(AzO^{4})KO^{2} + HO$ cristallise en aiguilles aplaties rouge-orangé, et qui deviennent rouge foncé en perdant leur eau à 120 ou 130 degrés. Le sel de soude forme des cristaux rouge-écarlate.

Le nitrophénate de baryte $C^{12} H^4 (AzO^4) BaO^2$ forme des tables d'un rouge écarlate. Le sel de strontiane, qui renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation, est orangé. Le sel de chaux cristallise avec 1 ou avec 4 équivalents d'eau. Il forme, dans le premier cas, des aiguilles orangées; dans le second, des tables qui prennent une couleur rouge en se déshydratant. En mélangeant des solutions étendues d'un nitrophénate et de nitrate d'argent, on obtient d'abord de longues aiguilles rouge foncé, entre lesquelles se forment ensuite des prismes orangés. Ces deux sels sont anhydres et renferment $C^{12} H^4 (AzO^4) AgO^2$. Le nitrophénate d'éthyle a été préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent. Il constitue un liquide jaune presque inodore, presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Dans la préparation de l'acide nitrophénique, il reste dans la cornue un résidu qui renferme un nouvel acide cristallin, possédant exactement la même composition que l'acide nitrophénique, et qu'on peut nommer acide *isonitrophénique*. On obtient facilement cet acide en modifiant quelque peu les proportions indiquées pour la préparation de l'acide nitrophénique. On dissout 4 parties d'hydrate de phényle dans 100 parties d'eau, et l'on ajoute 5 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,510 et qu'on a préalablement étendu de 20 parties d'eau. Après avoir distillé la moitié de cette liqueur, on trouve les parois de la cornue revêtues d'une masse résineuse d'un brun foncé, et l'on obtient une liqueur dont il se sépare, par le refroidissement, des gouttes oléagineuses d'acide isonitrophénique. On filtre cette liqueur pendant qu'elle est encore chaude, et on épuise par l'eau bouillante la masse résineuse; les solutions filtrées étant réunies, on y ajoute de la soude caustique en excès, qui dissout d'abord l'acide isonitrophénique séparé, et qui forme ensuite un précipité jaune cristallin d'isonitrophénate de soude. On laisse refroidir, on filtre, on lave le

sel avec une petite quantité de soude caustique étendue, et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Pour séparer l'acide isonitrophénique du sel de soude ainsi préparé, on dissout celui-ci dans l'eau à 40 degrés, et on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa couleur jaune. Par le refroidissement, la liqueur se trouble d'abord et se remplit ensuite d'une masse d'aiguilles fines, qui constituent l'acide isonitrophénique. On le purifie en le redissolvant dans l'eau à 40 degrés. Ces aiguilles sont incolores et brillantes; elles sont très-solubles dans l'éther. Par l'évaporation lente de la solution éthérée, on obtient des cristaux volumineux, d'un aspect gras, colorés en jaune rougeâtre et qui paraissent constituer une modification dimorphe de l'acide cristallisé en aiguilles incolores. En redissolvant ces cristaux dans l'eau et en évaporant la solution, on obtient de nouveau des aiguilles incolores. Celles-ci se transforment dans la modification colorée par l'action de la lumière.

L'acide isonitrophénique se dissout très-facilement dans l'alcool. La solution évaporée dans un verre de montre laisse déposer des cristaux de la modification incolore. Avec le temps, ces cristaux se colorent plus ou moins. L'eau ajoutée à la solution alcoolique en précipite l'acide isonitrophénique sous la forme d'un liquide dense oléagineux.

Cet acide entre en fusion à 110 degrés lorsqu'on le chauffe à l'état sec. Sous l'eau, il fond déjà entre 40 et 50 degrés; une fois fondu, il se maintient liquide à des températures bien plus basses. Chauffé au delà de son point de fusion, l'acide isonitrophénique entre en ébullition et distille en grande partie sans altération. Il se volatilise déjà à une température inférieure à son point de fusion, en vertu de la tension que possède sa vapeur. Il est sans odeur; sa saveur est douceâtre et suivie d'un arrière-goût brûlant. Il colore la salive en jaune; comme l'acide nitrophénique, il renferme $C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}$.

Il forme deux espèces de sels : des sels neutres et des sels acides. Néanmoins, on doit l'envisager comme un acide monobasique ; car il ne donne qu'une seule espèce d'éther. Au surplus, en traitant les sels acides par l'éther, on peut leur enlever complétement le second équivalent d'acide.

Les sels ammoniacaux neutre et acide cristallisent en aiguilles jaunes.

L'isonitrophénate de potasse neutre

$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})KO^{2} + 4\,Aq.$$

se dépose de la solution aqueuse en croûtes cristallines d'un jaune d'or (orangé-jaune 5 du premier cercle chromatique de M. Chevreul). Lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à une solution froide et concentrée du sel neutre, il s'en dépose au bout de quelque temps des cristaux prismatiques.

L'isonitrophénate de soude neutre, dont la préparation a été indiquée plus haut, cristallise avec 8 équivalents d'eau. Il en perd quatre en s'effleurissant à l'air. 100 parties d'eau dissolvent 6,5 parties du sel cristallisé. La solution traitée par l'acide acétique laisse déposer de beaux prismes orangé-jaune. Ces cristaux renferment 1 équivalent de sel neutre, 1 équivalent d'acide isonitrophénique et 4 équivalents d'eau.

On obtient le sel de baryte neutre en mélangeant des solutions chaudes de chlorure de barium et d'isonitrophénate de soude. Par le refroidissement, le nouveau sel se dépose en grandes tables rhomboïdales d'un brun jaune, qui renferment 8 équivalents d'eau de cristallisation. Le sel acide, préparé en dissolvant dans l'eau équivalents égaux de sel neutre et d'acide, cristallise avec 4 équivalents d'eau. Les sels de strontium et de calcium sont préparés comme le sel de barium. Le premier renferme 7, le second 4 équivalents d'eau de cristallisation. Le sel de calcium acide forme des prismes fins, courts, aplatis, renfermant 8 équivalents d'eau.

Le sel de magnésium cristallise par le refroidissement de

sa solution chaude en prismes longs et aplatis, contenant 8 équivalents d'eau.

Une solution d'isonitrophénate de soude donne des précipités dans les sels de zinc, de cuivre et de plomb.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent à une solution froide d'isonitrophénate d'ammoniaque, on la voit se troubler; mais le précipité formé d'abord se redissout, et ce n'est qu'en continuant à ajouter le réactif qu'on obtient un précipité jaune clair, cristallin, qui constitue un isonitrophénate double d'argent et d'ammonium.

Si l'on verse, au contraire, la solution du sel ammoniacal dans le nitrate d'argent, on obtient un précipité rouge-écarlate très-volumineux, qui se modifie bientôt dans la liqueur même où il s'est formé, et se convertit en prismes orangés. Ces cristaux constituent le sel d'argent neutre

$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})AgO^{2} + 2Aq.$$

Lorsqu'on mélange des solutions chaudes des deux sels en maintenant un excès de nitrate d'argent, il se dépose un magnifique sel cristallisé en aiguilles pourpres, combinaison de 5 équivalents de sel neutre d'argent avec 1 équivalent d'acide isonitrophénique. On peut aussi obtenir ce sel en ajoutant un excès de nitrate d'argent à une solution concentrée et chauffée à 50 degrés d'isonitrophénate acide de soude. Cette solution laisse déposer de magnifiques aiguilles pourpres (violet-rouge 2 à 3 du premier cercle chromatique de M. Chevreul). Il existe aussi un isonitrophénate acide renfermant sur 1 d'argent 2 équivalents d'acide et 2 équivalents d'eau

L'*éther isonitrophénique*, préparé par double décomposition avec l'iodure d'éthyle et le sel d'argent, cristallise en prismes incolores très-solubles dans l'éther et doués d'une odeur aromatique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la théorie dynamique de la diffraction ;
par M. Stokes (1).

Lu à la Société philosophique de Cambridge le 26 novembre 1849.

Dans la théorie ordinaire de la diffraction, restreinte au cas où la diffraction n'est sensible qu'à une très-petite distance angulaire de la normale à l'onde incidente, on considère comme sensiblement égales et parallèles les vitesses des vibrations envoyées dans diverses directions par un élément de l'onde incidente, et l'on arrive ainsi à des expressions de l'intensité de la lumière qui sont indépendantes de la direction des vibrations incidentes ; d'où il résulte que l'état de polarisation de la lumière diffractée ne peut différer sensiblement de l'état de polarisation de la lumière incidente. Mais il est clair qu'il en doit être tout autrement si l'on écarte la restriction ordinairement sous-entendue dans l'étude de la diffraction, et qu'on étudie les phénomènes produits suivant des directions très-inclinées par rapport à la surface de l'onde : dans ce cas, les vibrations diffractées, nécessairement assujetties à la condition d'être perpendiculaires aux rayons diffractés, ne peuvent demeurer parallèles aux vibrations incidentes : leur direction et

(1) *Transactions de la Société philosophique de Cambridge*, tome IX, 1re partie (imprimée en 1851).

leur intensité doivent changer avec la direction du rayon diffracté, et ce changement lui-même doit dépendre de la direction des vibrations incidentes. En particulier, les phénomènes ne paraissent pas pouvoir être les mêmes lorsque les vibrations incidentes, supposées rectilignes, le rayon diffracté et la normale à l'onde incidente sont contenus dans un même plan, et lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan qui passe par la normale à l'onde incidente et par le rayon diffracté. Il suit de là que si, dans le cas général, on conçoit les vibrations incidentes décomposées en deux systèmes de vibrations parallèles aux deux directions principales qui viennent d'être indiquées, ces deux composantes seront inégalement modifiées par la diffraction, et qu'en conséquence la lumière diffractée ne sera pas absolument identique à la lumière incidente : si la lumière incidente est naturelle, la lumière diffractée sera partiellement polarisée ; si la lumière incidente est polarisée, la lumière diffractée ne sera pas polarisée dans le même plan.

Il y a donc une *polarisation par diffraction*. L'étude de cette polarisation, très-digne d'intérêt par elle-même, a paru à M. Stokes particulièrement propre à résoudre la question si controversée de la direction des vibrations dans la lumière polarisée. S'il est effectivement possible de prévoir par la théorie le changement produit par la diffraction dans la direction absolue des vibrations lumineuses, il suffira de consulter l'expérience pour reconnaître si dans la lumière polarisée elles sont parallèles ou perpendiculaires au plan de polarisation, car un changement donné de la direction des vibrations doit répondre à deux changements très-différents du plan de polarisation, suivant que l'une ou l'autre de ces deux hypothèses est conforme à la réalité.

Pour étudier théoriquement la question, M. Stokes a appliqué à l'éther les équations du mouvement vibratoire établies par Poisson pour les milieux solides non cristalli-

sés, mais débarrassées de la restriction qui résulte de la relation admise par Poisson entre les deux constantes auxquelles conduit la théorie générale de l'élasticité (1). Cette assimilation de l'éther à un corps solide a été faite plus ou moins explicitement par tous les géomètres qui se sont occupés de la question, et d'ailleurs elle résulte nécessairement de l'existence des vibrations transversales, un milieu solide n'étant autre chose qu'un milieu dans lequel la pression a une composante tangentielle à l'élément sur lequel elle s'exerce, et les vibrations transversales n'étant possibles que si une telle composante tangentielle existe réellement.

Considérant une onde plane à vibrations transversales, M. Stokes prend sur cette onde un élément particulier, et cherche à déterminer le mouvement vibratoire auquel cet élément donne naissance dans la portion du milieu située au delà de l'onde plane. Il y parvient en faisant usage des équations qui viennent d'être mentionnées, et n'ayant égard, comme on le fait d'ordinaire, qu'aux vibrations transversales, les vibrations longitudinales étant regardées comme absentes ou comme entièrement étrangères aux phénomènes lumineux. Il obtient de la sorte le théorème suivant :

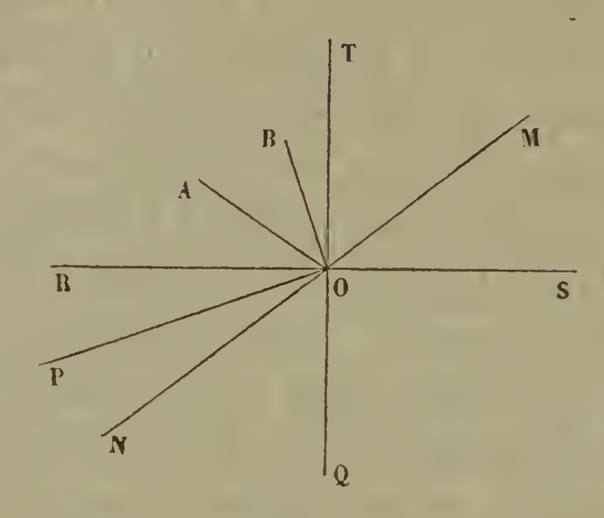
Si un élément d'onde plane à vibrations transversales et rectilignes est considéré comme un centre d'ébranlement, les vibrations transversales qu'il propage dans une direction donnée sont rectilignes et renfermées dans le plan qui contient cette direction et la direction des vibrations primitives. En d'autres termes, *les vibrations de la lumière diffractée sont contenues dans le plan qui passe par le rayon diffracté et par la direction des vibrations incidentes*. Comme d'ailleurs elles sont perpendiculaires au rayon diffracté, elles se trouvent entièrement déterminées.

Cela posé, soit OA la direction des vibrations sur l'onde

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome VIII.

plane incidente, MN la normale à cette onde plane au point O, OP le rayon diffracté, RS la projection du rayon diffracté sur le plan de l'onde, OT la perpendiculaire à cette projection menée dans le même plan, OB une parallèle à la



direction des vibrations diffractées, les trois droites OA, OB, OT formeront un angle trièdre, rectangle suivant OB, puisque la droite OB est contenue dans le plan OAP et que les deux droites OB et OT sont à la fois perpendiculaires sur OP. On aura donc, en faisant AOT $=\alpha$, BOT $=\beta$, et en désignant par θ l'angle des deux plans AOT et BOT, qui n'est autre que l'angle du rayon diffracté avec la normale à l'onde incidente,

$$\operatorname{tang} \beta = \operatorname{tang} \alpha \cos \theta.$$

L'angle θ peut recevoir par analogie le nom d'*angle de diffraction*, et le plan RON, mené par le rayon diffracté et la normale à l'onde incidente, peut également s'appeler *plan de diffraction*.

Si maintenant on suppose avec Fresnel que les vibrations de la lumière polarisée sont perpendiculaires au plan de polarisation, les angles α et β seront précisément les angles des plans de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffractée avec le plan de diffraction. La formule ci-dessus indiquant que β est plus petit que α, il en résulte que l'effet de la diffraction sera de *rapprocher* le plan de

polarisation du plan de diffraction. Si, au contraire, on suppose, avec M. Neumann, les vibrations parallèles au plan de polarisation, α et β seront complémentaires des angles du plan de diffraction avec les plans de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffractée, et l'effet de la diffraction sera d'*éloigner* le plan de polarisation du plan de diffraction.

Voilà donc deux phénomènes très-simples et directement opposés, résultant nécessairement des deux hypothèses contraires qui peuvent être faites sur la constitution de la lumière polarisée. Rien n'est en apparence plus facile que de décider par l'expérience de quel côté se trouve la vérité. Malheureusement, il résulte de la formule que le déplacement du plan de polarisation ne peut être bien sensible qu'autant que l'angle de diffraction excède très-notablement les limites ordinaires des phénomènes de diffraction. Le seul moyen d'obtenir de la lumière suffisamment intense diffractée dans des directions très-éloignées de la normale à l'onde incidente est de faire usage d'un réseau à ouvertures très-étroites et très-resserrées, tel qu'on peut l'obtenir sur une plaque de verre, soit en y faisant au diamant un grand nombre de traits extrêmement fins et resserrés, soit en la recouvrant de noir de fumée et traçant de nombreux sillons sur cette couche opaque à l'aide d'un pinceau très-délicat. Or, avec un pareil réseau, à l'effet de la diffraction doit nécessairement se joindre l'effet qui résulte du passage de la lumière d'un milieu dans un autre, suivant une direction différente de la normale, et les phénomènes perdent le caractère de simplicité qui semblait les rendre propres à résoudre la question controversée.

Toutefois, M. Stokes a pensé que cette considération ne devait pas le faire renoncer à tenter l'expérience. En effet, lorsque la lumière polarisée passe d'un milieu réfringent dans un autre, le plan de polarisation s'éloigne du plan de réfraction. Bien que le cas actuel ne soit pas exactement

pareil au cas ordinaire de la réfraction, il est cependant très-probable que les choses se passent d'une manière semblable et que le changement de milieu doit avoir pour effet d'éloigner le plan de polarisation du plan de diffraction, qui est évidemment l'analogue du plan de réfraction. Par conséquent, si l'expérience montre que le plan de polarisation de la lumière diffractée est plus éloigné du plan de diffraction que le plan de polarisation de la lumière incidente, on ne pourra dire avec certitude si ce phénomène est dû à la diffraction ou au changement de milieu; mais si l'effet observé est un rapprochement du plan de polarisation et du plan de diffraction, on devra attribuer ce phénomène à la diffraction, et la question se trouvera décidée en faveur de l'hypothèse de Fresnel.

Le réseau qui a servi aux expériences de M. Stokes était un réseau tracé au diamant sur une plaque de verre, contenant environ 50 traits par millimètre; l'épaisseur des traits était environ la 18e partie de la distance de deux traits consécutifs. On disposait la plaque de verre normalement à la lumière incidente et tantôt en tournant vers la lumière incidente la face qui portait le réseau, tantôt dans la situation inverse. La lumière employée était la lumière solaire, polarisée par un prisme de Nicol mobile au centre d'un cercle gradué. Un autre prisme de Nicol, monté d'une manière analogue, servait d'analyseur. Ces trois pièces, le polariseur, le réseau et l'analyseur, étaient d'ailleurs complétement indépendantes l'une de l'autre; on les disposait de façon que le plan de diffraction fût horizontal, la lumière incidente étant pareillement horizontale. L'angle θ se concluait de la situation relative de ces trois pièces : on ne s'attachait pas à le déterminer avec une exactitude de plus d'un quart de degré.

Pour faire l'expérience, M. Stokes donnait successivement au plan de polarisation de la lumière incidente une série de positions équidistantes et déterminait les positions

correspondantes du plan de polarisation de la lumière diffractée. D'après ce qu'on a vu plus haut, ces positions ne pouvaient être équidistantes comme les premières, et l'on devait constater, dans les plans de polarisation de la lumière diffractée, une tendance à s'accumuler vers le plan de diffraction ou vers le plan perpendiculaire.

Le résultat des expériences a été loin de se présenter avec la simplicité et la régularité que M. Stokes avait espéré rencontrer. Une première difficulté s'est trouvée dans la nécessité de donner à θ de très-grandes valeurs pour rendre un peu sensible le phénomène de la rotation du plan de polarisation. Il a fallu s'écarter de plus de 20 degrés de la normale au réseau, de façon à se placer dans la région où étaient visibles les franges colorées désignées par Fraunhofer sous le nom de *spectres de première classe*. La lumière fort affaiblie que la diffraction envoie à une telle distance de la normale, n'a jamais paru complétement polarisée, ou plutôt en l'analysant à l'aide d'une fente étroite et d'un prisme, M. Stokes a reconnu que les plans de polarisation des rayons diversement colorés qui la composaient avaient éprouvé des déviations inégales et s'étaient d'autant plus rapprochés du plan de diffraction que leur longueur d'ondulation était plus petite. Ce phénomène, que la théorie n'avait fait prévoir en aucune manière, n'a pas permis de donner aux mesures de rotation une précision bien grande, car on a dû se borner à constater les déviations moyennes du plan de polarisation par l'observation d'un minimum d'intensité fort différent de zéro. L'incertitude des mesures s'est élevée quelquefois jusqu'à 2 degrés, tout en restant d'ordinaire inférieure à 1 degré. Cette incertitude a été d'ailleurs la plus grande possible lorsque le plan de polarisation de la lumière incidente a été incliné de 45 degrés sur le plan de diffraction, c'est-à-dire dans les circonstances les plus favorables à l'observation d'une grande rotation du plan de polarisation.

Malgré ces difficultés, l'ensemble des expériences a paru indiquer avec certitude à M. Stokes que le plan de polarisation tend à se rapprocher du plan de diffraction et vérifier en conséquence l'hypothèse de Fresnel. Mais cet effet n'a pas été également marqué dans toutes les expériences : il a paru presque insensible et même douteux dans les premières expériences disposées par M. Stokes de manière que le réseau se trouvât sur la face de la lame de verre tournée du côté de la lumière émergente. En retournant la lame de façon à placer le réseau du côté de la lumière incidente, il a obtenu des résultats plus évidents; mais ces résultats ont souvent varié de grandeur, quand on a passé d'un réseau à un autre, et n'ont jamais suivi une marche tout à fait régulière. Cependant M. Stokes n'a conservé aucun doute sur le sens général des expériences.

Afin de donner plus de poids à cette conclusion, M. Stokes a essayé d'apprécier, à l'aide des considérations suivantes, l'effet perturbateur résultant de ce que, dans les expériences, la lumière est en quelque sorte réfractée en même temps que diffractée. Bien qu'on ne puisse pas assimiler absolument à une réfraction l'effet du changement de milieu qui accompagne la diffraction lorsque le système des ouvertures diffringentes se trouve à la surface de séparation de deux milieux distincts, il est à croire cependant que les phénomènes réels seront compris entre ceux qu'on pourrait déduire de deux hypothèses extrêmes : la première consistant à supposer que le changement de direction dû à la diffraction se produit entièrement dans le premier milieu et est suivi d'une réfraction effectuée suivant la loi de Descartes; la seconde admettant, au contraire, que la lumière pénètre d'abord normalement du premier milieu dans le second et se diffracte ensuite. Si la vérité est avec cette dernière hypothèse, il n'y aura pas à tenir compte du changement de milieu, et la formule théorique donnée plus haut n'aura pas besoin d'être corrigée. Si la première hypothèse

est au contraire celle qu'on doit adopter, il faudra combiner la formule de la page 494 avec la formule connue qui représente les rotations du plan de polarisation produite par la réfraction. Dans tous les cas, si le réseau est placé du côté de la lumière incidente, il faudra tenir compte de la rotation produite par la réfraction à la deuxième surface du verre. En admettant d'ailleurs avec Fresnel que les vibrations sont perpendiculaires au plan de polarisation, et désignant par θ l'angle de diffraction observé dans l'air, par θ' l'angle de réfraction correspondant dans le verre, on déduit facilement de ce qui précède les formules suivantes :

1°. Si la diffraction précède la réfraction,

$$(1) \qquad \tan\beta = \frac{\tan\alpha \cos\theta'}{\cos^2(\theta - \theta')},$$

pour le cas où le réseau est sur la face tournée du côté de la lumière incidente, et

$$(2) \qquad \tan\beta = \frac{\tan\beta \cos\theta'}{\cos(\theta - \theta')},$$

pour le cas où le réseau est sur la face tournée du côté de la lumière émergente ;

2°. Si la réfraction précède la diffraction,

$$(3) \qquad \tan\beta = \frac{\tan\alpha \cos\theta'}{\cos(\theta - \theta')},$$

pour le cas où le réseau est placé du côté de la lumière incidente, et

$$(4) \qquad \tan\beta = \tan\alpha \cos\theta,$$

pour le cas où le réseau est placé du côté de la lumière émergente.

Si l'on supposait les vibrations parallèles au plan de polarisation, il faudrait dans ces formules échanger la place de $\tan\beta$ et de $\tan\alpha$.

Ces formules étant comprises dans l'expression générale

$$\text{tang}\,\beta = m\ \text{tang}\,\alpha,$$

il est permis de présumer que la loi réelle des phénomènes sera représentée par une expression de cette forme et que m sera plus petit ou plus grand que l'unité, suivant que l'hypothèse de Fresnel ou l'hypothèse contraire sera vraie.

M. Stokes est en effet parvenu à représenter de la sorte *passablement* (1) les neuf séries d'observations qu'il a effectuées. Dans tous les cas, la valeur de m, déduite de l'ensemble des observations, a été plus petite que l'unité, et par conséquent l'hypothèse de Fresnel a paru se vérifier. Sur ces neuf séries d'observations, il y en a eu six qui ont été faites en tournant le réseau du côté de la lumière incidente, et parmi celles-ci il s'en est trouvé trois qui ont donné pour m des valeurs conformes à la formule (1); les trois autres n'ont paru s'accorder ni avec la formule (1) ni avec la formule (3). Parmi les trois séries dans lesquelles le réseau a été tourné du côté de la lumière émergente, il en est deux qui ont paru s'accorder avec la formule (2); la troisième n'a semblé indiquer aucune déviation sensible du plan de polarisation.

M. Stokes se croit en conséquence autorisé à conclure :

1°. Que, conformément à l'hypothèse de Fresnel, les vi-

---

(1) Nous nous servons à dessein de cette expression, parce qu'il n'est pas possible d'être satisfait complétement par la comparaison des résultats des expériences avec les résultats de la formule

$$\text{tang}\,\beta = m\ \text{tang}\,\alpha.$$

En effet, dans le tableau où M. Stokes a réuni les éléments de cette comparaison, il n'est pas rare de trouver entre le calcul et l'observation une différence de *un* à *deux* degrés, lorsque d'ailleurs la rotation observée ne dépasse pas *trois* degrés. Il y a même une série d'expériences où la différence du calcul et de l'observation atteint plusieurs fois *six* à *sept* degrés; il est vrai que dans cette série les plus grandes rotations observées s'élèvent à *quinze* degrés. Dans un très-petit nombre de cas enfin, la rotation observée a paru de sens contraire à la rotation calculée. (V.)

brations de la lumière polarisée sont perpendiculaires au plan de polarisation ;

2°. Que, lorsque la diffraction a lieu à la surface de séparation de deux milieux distincts, tout se passe à peu près comme si la diffraction précédait la réfraction.

Note sur la direction des vibrations dans la lumière polarisée ; par M. C.-H.-A. Holtzmann (1).

M. Holtzmann a établi, par des considérations élémentaires très-simples, la formule de la page 494, que M. Stokes avait déduite d'une longue et difficile théorie. Qu'on se reporte en effet à la figure de la page 494, et qu'on y conçoive la vibration incidente OA décomposée en ses deux composantes parallèles à OT et à OR. La première, si l'on désigne toujours par α l'angle AOT formé par les vibrations incidentes et une perpendiculaire au plan de diffraction, sera proportionnelle à $\cos\alpha$; et, comme elle est perpendiculaire au rayon diffracté, on peut admettre qu'elle donnera naissance à une vibration diffractée proportionnelle. Il en est autrement de l'autre composante, qui est évidemment proportionnelle à $\sin\alpha$, mais qui est oblique sur le rayon diffracté. Si l'on conçoit celle-ci décomposée à son tour en deux autres, l'une $\sin\alpha \sin\theta$ parallèle au rayon diffracté, l'autre $\sin a \cos\theta$ perpendiculaire à ce même rayon, il est clair que la composante parallèle au rayon devra être négligée entièrement, comme tendant à développer dans l'éther des vibrations longitudinales, et que la composante perpendiculaire au rayon produira une vibration diffractée qui lui sera proportionnelle, d'où il est facile de conclure que, si β est l'angle des vibrations diffractées avec la perpendiculaire au plan de diffraction, on aura

$$\text{tang}\,\beta = \text{tang}\,\alpha \cos\theta,$$

(1) *Poggendorf's Annalen*, tome XCIX, page 446 (novembre 1856).

D'ailleurs, si les vibrations sont perpendiculaires au plan de polarisation, α et β seront les angles du plan de diffraction avec les plans de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffractée.

On retrouve ainsi la formule de M. Stokes; et ce mode de raisonnement a l'avantage de mettre en évidence un principe qui est au fond de toute la théorie de ce savant physicien, savoir, qu'on peut, à l'exemple de Fresnel, négliger absolument l'effet produit sur l'éther par toute vibration longitudinale.

Les expériences de M. Stokes n'ayant pas donné des résultats bien réguliers, M. Holtzmann a cru nécessaire de les répéter. Il a employé deux méthodes différentes : la mesure des rotations du plan de polarisation et une méthode fondée sur des mesures d'intensité. Supposons en effet les vibrations incidentes inclinées de 45° sur le plan de diffraction, les vibrations diffractées perpendiculaires au plan de diffraction seront proportionnelles à cos 45°, et les vibrations parallèles à cos 45° sin θ; si l'on reçoit le rayon diffracté sur un analyseur bi-réfringent dont la section principale est perpendiculaire au plan de diffraction, l'un de ces systèmes de vibration constituera l'image ordinaire, l'autre l'image extraordinaire; et si l'on admet que les vibrations sont perpendiculaires au plan de polarisation, l'intensité de l'image ordinaire sera représentée par $\frac{1}{2}\sin^2\theta$, celle de l'image extraordinaire par $\frac{1}{2}$. Ces expressions s'échangeront l'une dans l'autre si le plan de polarisation est parallèle à la direction des vibrations. Donc, si l'hypothèse de Fresnel est vraie, l'image extraordinaire sera plus intense que l'image ordinaire, et l'inverse aura lieu si la vérité se trouve dans l'hypothèse contraire.

L'expérience faite avec des réseaux tracés sur verre, semblables aux réseaux de M. Stokes, n'a donné aucun ré-

sultat certain. Elle n'a, au contraire, présenté aucune difficulté lorsqu'on a remplacé ce réseau par un réseau à noir de fumée, mais son résultat a été *contraire à l'hypothèse de Fresnel.*

Les mesures des rotations ont conduit à la même conclusion. Le plan de polarisation de la lumière diffractée a été toujours plus éloigné du plan de diffraction que le plan de polarisation de la lumière incidente. On n'a observé aucune des irrégularités qui ont rendu si difficiles et si incertaines les observations de M. Stokes; la grandeur des rotations a d'ailleurs été telle, qu'il est impossible de les expliquer par l'influence du changement de milieu qui accompagne la diffraction. Toutefois, on doit reconnaître que la formule

$$\tang \beta = \tang \alpha \cos \theta,$$

où les angles α et β sont comptés à partir de la perpendiculaire au plan de diffraction, ne représente pas les observations avec toute l'exactitude désirable. On en jugera par le tableau suivant :

ANGLE de diffraction θ.	ANGLE α du plan de polarisation de la lumière incidente avec la perpendiculaire au plan de diffraction.	ANGLE β du plan de polarisation de la lumière diffractée avec la perpendiculaire au plan de diffraction.		EXCÈS du calcul sur l'observation.
		Observé.	Calculé.	
10°.36′	45°.36′	44°.27′	45°. 9′	0°.42′
20.17	44. 5	40.32	42.15	1.43
20.35	45.36	40.52	43.43	2.51
31. 5	45. 0	38. 6	40.35	2.29
32.15	45.36	38. 4	40.49	2.45

M. Holtzmann n'hésite pas à conclure de ses expériences

que *les vibrations de la lumière polarisée sont parallèles au plan de polarisation*, et une fois admis le principe qui a servi de base à ses recherches comme à celles de M. Stokes, on ne peut guère se refuser à cette conclusion, quand on considère quelle est la netteté des expériences qui l'appuient, comparée à l'irrégularité des expériences qui ont paru appuyer la conclusion contraire.

Toutefois M. Stokes n'a pas cru devoir abandonner le résultat de ses propres recherches, et, dans une Note insérée au numéro d'août 1857 du *Philosophical Magazine*, il s'est borné à dire que l'état de la question était devenu incertain par suite de l'opposition de ses expériences et de celles de M. Holtzmann, l'exactitude de ces dernières ne lui paraissant d'ailleurs pas douteuse. Il a cherché à se rendre compte de cette opposition en admettant que la nature de la matière des intervalles opaques exerçait une influence sensible sur les phénomènes de diffraction produits à une grande distance de la normale à l'onde plane incidente. Il n'a d'ailleurs donné aucun développement à cette hypothèse, mais il a cru pouvoir dire qu'un réseau tracé sur verre se trouvait probablement dans des conditions plus simples qu'un réseau de noir de fumée, la diffraction étant produite dans le premier cas par les inégalités d'un milieu unique, et dans le second cas par la combinaison de deux milieux très-différents, le noir de fumée et le verre sur lequel il est appliqué.

La Note suivante de M. Frédéric Eisenlohr nous paraît donner la véritable solution de ces difficultés.

Note sur la direction des vibrations lumineuses par rapport au plan de polarisation; par M. Frédéric Eisenlohr (1).

Les calculs de M. Stokes et les raisonnements plus simples de M. Holtzmann supposent, comme on l'a vu, qu'il

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 337 (septembre 1858).

est permis de négliger entièrement, dans la théorie des phénomènes de diffraction, l'effet des vibrations longitudinales. Un grand nombre de phénomènes d'optique peuvent en effet s'expliquer ainsi, mais il en est d'autres qui ne sont concevables que si l'on admet que les vibrations longitudinales peuvent exister dans l'éther jusqu'à une distance du centre d'ébranlement beaucoup trop petite pour être appréciable à nos sens, mais sensible, et l'on doit regarder l'introduction de cette considération comme un des plus grands progrès que l'optique théorique doive aux travaux de M. Cauchy. M. Eisenlohr a pensé qu'en traitant de la sorte le phénomène de la diffraction, il pourrait arriver à des résultats plus exacts que ses prédécesseurs, et il a été encouragé dans cette manière de voir par cette circonstance que les rotations observées par M. Holtzmann sont à peu près doubles des rotations indiquées par la formule théorique.

« Il est permis de douter, dit-il, que les vibrations longitudinales soient réellement sans influence. Nous verrons plus loin qu'elles ont un effet sensible, lors même que la diffraction a lieu dans un seul et même milieu; mais en tout cas leur influence ne peut être révoquée en doute lorsque la diffraction se produit à la surface de séparation de deux milieux distincts. Je rappellerai en effet les formules que Cauchy a données pour l'intensité de la lumière réfléchie ou réfractée. En admettant la continuité du mouvement de l'éther dans deux milieux adjacents, mais en tenant compte des vibrations longitudinales, il a trouvé que les formules de Fresnel devaient être modifiées, et les modifications qu'il y a introduites ont été confirmées de la manière la plus remarquable par les expériences de Jamin; la précision avec laquelle la polarisation elliptique et l'intensité du rayon réfléchi satisfont à la théorie de Cauchy est telle, qu'on ne peut guère conserver de doutes sur l'exactitude des principes de cette théorie, et en particulier sur la perpendicularité des vibrations par rapport au plan de polarisation, qui

est au nombre de ces principes. Je n'ai donc eu aucun scrupule à appliquer les mêmes principes à la théorie de la diffraction, et j'ai reconnu que les vibrations longitudinales exercent dans ce cas une influence très-considérable, bien plus considérable que dans le cas de la réflexion que Jamin a étudié. Tandis que dans la réflexion les phénomènes dépendent seulement de la différence des longueurs d'ondulation, ou plus exactement de la différence des coefficients d'absorption des vibrations longitudinales dans les deux milieux, c'est du produit de ces deux coefficients que dépend l'intensité de la lumière diffractée. Je me contenterai d'indiquer ici le principe et le résultat de mes recherches, réservant le détail du calcul pour un autre Mémoire (1). On peut croire qu'en déterminant l'intensité des vibrations diffractées, on ne s'écartera pas beaucoup de la vérité, si l'on considère le rayon diffracté au passage du verre dans l'air comme engendré par la réfraction d'un rayon dont la direction est liée à celle du rayon diffracté suivant la loi de Descartes, mais dont les vibrations sont parallèles à la surface de séparation du verre et de l'air. Cette considération conduit en effet à une formule qui s'accorde passablement avec les expériences de Holtzmann. Mais si la lumière incidente normale peut être remplacée par une lumière incidente oblique à la surface même de séparation, cette substitution n'est pas permise dans la couche très-mince et très-voisine de la surface de séparation à laquelle le principe de continuité exige qu'on ait égard. En tenant compte de cette condition, on arrive à la formule plus exacte que je vais donner. Si α et β désignent les angles de la normale au plan de diffraction avec les plans de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffractée, n l'indice de réfraction du verre, λ la longueur d'ondulation dans le

(1) Ce Mémoire se trouve inséré dans les *Annales de Poggendorff*, à la suite de la Note que nous traduisons.

verre, $\frac{\lambda}{l}$ et $\frac{\lambda}{l'}$ les coefficients d'absorption des vibrations longitudinales dans le verre et dans l'air, c'est-à-dire les logarithmes des rapports suivant lesquels s'affaiblissent ces vibrations en parcourant un chemin égal à $\frac{\lambda}{2\pi}$, θ l'angle de diffraction dans l'air, θ' l'angle correspondant de réfraction dans le verre, on a, en supposant les vibrations perpendiculaires au plan de polarisation,

$$\tang\beta = \frac{\tang\alpha\cos(\theta - \theta')}{1 + \frac{2}{n^2}\frac{ll'}{\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}}.$$

» Cette formule indique que, si le plan de polarisation est perpendiculaire aux vibrations, il doit, comme l'a observé Holtzmann, s'éloigner et non se rapprocher du plan de diffraction. D'ailleurs elle s'accorde avec les nombres trouvés par Holtzmann d'une manière remarquable, comme on le voit par le tableau suivant :

θ	α	β		
		Observé.	Calculé par la formule de Frédéric Eisenlohr.	Calculé par la formule de Holtzmann.
16°.36′	45°.36′	44°.27′	44°.34′	45°. 9′
20.17	44. 5	40.32	40.32	42.15
20.35	45.36	40.52	41.57	43.43
31. 5	45. 0	38. 6	37.29	40.35
32.17	45.36	38. 4	38. 9	40.49

» J'ai pris dans ce calcul n égal à 1,53 et déterminé pour $\frac{ll'}{\lambda^2}$ la valeur 9,5.

» On voit combien les valeurs observées sont d'accord avec les valeurs déduites de la formule; la seule observation qui présente une différence considérable, la troisième, est probablement inexacte, car si on la compare à la seconde, elle donne une valeur de $\frac{\tan\beta}{\tan\alpha}$ complétement différente, bien que la différence des valeurs de θ ne soit pas de 18 minutes. Si cependant cette observation était aussi exacte que les autres, je présumerais qu'elle ne se rapporte pas au même spectre de diffraction que la seconde, et j'y trouverais la preuve de la différence des valeurs de $\frac{ll'}{\lambda^2}$ relatives à des couleurs très-éloignées l'une de l'autre, différence qui est d'ailleurs assez vraisemblable; mais, en présence d'un aussi petit nombre d'observations, il n'est pas possible de poursuivre de telles hypothèses.

» On pourrait croire que si la diffraction avait lieu dans un seul et même milieu, la formule de Stokes serait exacte. On pourrait peut-être observer ces phénomènes en pressant fortement l'une contre l'autre deux plaques de verre sur l'une desquelles serait tracé un réseau. Mais ma formule indique que l'influence des vibrations longitudinales ne se manifesterait que mieux dans ces circonstances. On aurait en effet

$$\tan\beta = \frac{\tan\alpha}{1 + \frac{2l'^2}{\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}}.$$

» On voit donc quel intérêt tout particulier présentent les expériences dont il s'agit, bien qu'elles ne donnent pas, comme on l'avait espéré, une solution directe du problème de la direction des vibrations dans la lumière polarisée. Ces expériences sont en réalité le meilleur moyen qu'on possède d'étudier les vibrations longitudinales de l'éther, et on ne saurait assez faire ressortir l'importance qu'offrirait

une étude approfondie de ces phénomènes, exécutée dans des conditions aussi variées que possible. »

Quant à la question de la direction des vibrations dans la lumière polarisée, M. Frédéric Eisenlohr pense, avec beaucoup de raison, qu'on doit la regarder comme résolue par d'autres considérations. On sait, en effet, que les lois de la réflexion de la lumière polarisée peuvent également s'établir, soit en supposant, avec Fresnel, les vibrations perpendiculaires au plan de polarisation et la densité de l'éther proportionnelle au carré de l'indice de réfraction; soit en supposant, avec Neumann, les vibrations de la lumière parallèles au plan de polarisation et la densité de l'éther constante dans tous les milieux, son élasticité variant d'ailleurs en raison inverse du carré de l'indice de réfraction. D'un autre côté, on peut regarder la proportionnalité de la densité de l'éther au carré de l'indice de réfraction comme démontrée par l'explication que Fresnel a donnée de l'aberration dans le système des ondes, et par la vérification à laquelle M. Fizeau a soumis cette explication elle-même. Dès lors l'autre principe de Fresnel, la perpendicularité des vibrations au plan de polarisation, doit être envisagé comme une conséquence nécessaire de l'accord observé entre les lois théoriques et les lois expérimentales de la réflexion de la lumière polarisée.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LV. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I, II. — Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps.
Pl. III. — Mémoire sur les équivalents des corps simples.

ERRATA.

Tome LIV, page 442, ligne 23, *après le signe = ajoutez*
1657097 + 15,04753 *t*.

Tome LV, pages 345 à 347, dans le texte et dans la note, *au lieu de* M. Scheerer, *lisez* M. Scherer.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-CINQUIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

